

A.  
1. 502.

ZEITSCHRIFT

FÜR

KRYSTALLOGRAPHIE

UND

MINERALOGIE

UNTER MITWIRKUNG

ZAHLREICHER FACHGENOSSEN DES IN- UND AUSLANDES

HERAUSGEGEBEN

VON

**P. GROTH**



NEUNUNDVIERZIGSTER BAND

MIT 147 FIGUREN IM TEXT UND 7 LITHOGR. TAFELN

---

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1911





# Inhaltsverzeichnis des neunundvierzigsten Bandes.

Heft I. (Geschlossen am 15. Oktober 1910.)

Seite

I. <i>F. A. Canfield, W. F. Hillebrand und W. T. Schaller</i> , Mosesit, ein neues Quecksilbermineral von Terlingua, Texas. . . . .	1
II. <i>W. T. Schaller</i> , die Identität von Stelznerit und Antlerit. . . . .	9
III. <i>E. Huneke</i> , Wulfenit von Rudnik. Hierzu Tafel I. . . . .	11
IV. <i>R. Kolb</i> , Vergleich von Anhydrit, Cölestin, Baryt und Anglesit in bezug auf die Veränderung ihrer geometrischen und optischen Verhältnisse mit der Temperatur. Mit 42 Textfiguren. . . . .	14
V. <i>Auszüge</i> .	
1. <i>E. Traina</i> , über einige Cölestine aus Sicilien. . . . .	62
2. <i>F. Millosevich</i> , Weitere Beobachtungen über die Bildungsbedingungen der natürlichen Kupfercarbonate. . . . .	63
3. <i>E. Artini</i> , Krystallform des Cholesterinbenzoats. . . . .	64
4. <i>A. Rosati</i> , Krystallform des Ceriumselenat-Tetrahydrats. . . . .	65
5. <i>F. Millosevich</i> , Notizen über die Mineralogie Sardiniens. Das Zeolithvorkommen in der Nähe von Montresta. . . . .	65
6. <i>G. Boeris</i> , Krystallform eines Oxims der kampherähnlichen Isomeren des Carvons. . . . .	66
7. <i>L. Mascarelli und U. Pestalozza</i> , Löslichkeit im festen Zustande zwischen aromatischen Verbindungen und den entsprechenden Hexahydrogen-Derivaten (Gleichgewicht im System Phenol-Cyclohexanol). . . . .	67
8. <i>E. Tacconi</i> , Taramellit, ein neues Eisen-Baryumsilicat. . . . .	67
9. <i>L. Pelacani</i> , chemische Untersuchung der Zeolithe von Montresta (Sardinien). . . . .	68
10. <i>A. Pelloux</i> , Beiträge zur Mineralogie Sardiniens. . . . .	69
11. <i>L. Colomba</i> , Aloisit, ein neues Hydrosilicat aus den Tuffen von Fort Portal (Uganda). . . . .	70
12. <i>D. Lovisato</i> , Rosasit, ein neues Mineral der Grube Rosas (Sulcis, Sardinien). . . . .	71
13. <i>G. Boeris</i> , krystallographische Notizen über einige organische Additionsverbindungen. . . . .	72
14. <i>F. Zambonini</i> , Beitrag zum Studium der Hydrosilicate. . . . .	73
15. <i>Derselbe</i> , über den Dysanalyt vom Monte Somma. . . . .	106
16. <i>Derselbe</i> , über einige bis jetzt am Vesuv nicht beobachtete Mineralien. . . . .	106
17. <i>G. Spezia</i> , chemische Einwirkung von Kaliumchlorat auf Pyrit und Hauerit. . . . .	107

18. <i>L. Colomba</i> , mineralogische Notizen über das Chisone-Tal (Pomarettesteinbrüche) . . . . .	108
19. <i>S. Di Franco</i> , neue Beobachtungen am sizilianischen Aragonit. . . . .	110
20. <i>G. Ponte</i> , Mesolith von Palagonia . . . . .	111
21. <i>E. Baschieri</i> , neue Betrachtungen über die Constitution des Ilvaits . . . . .	112

#### Heft II. (Geschlossen am 12. Dezember 1910.)

VI. <i>H. Baumhauer</i> , krystallographisch-optische Untersuchungen (Fortsetzung von Bd. 47, 1). Mit 6 Textfiguren . . . . .	113
VII. <i>V. Goldschmidt</i> und <i>R. Schröder</i> , über einige Calcitzwillinge. Mit 3 Textfiguren . . . . .	133
VIII. <i>Dieselben</i> , über Kieselzinkerz, Katapleit, Diopsid. Hierzu Tafel II, Fig. 1 und 2 . . . . .	135
IX. <i>J. Soellner</i> , über Fayalit von der Insel Pantelleria. Hierzu Tafel II, Figur 3—6 . . . . .	138
X. <i>A. Ritzel</i> , die Krystalltracht des Chlornatriums in ihrer Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Mit 9 Textfiguren . . . . .	152
XI. <i>C. Leiß</i> , über zwei neue Mikroskope für petrographische und krystalloptische Studien. Mit 2 Textfiguren . . . . .	193
XII. <i>Kürzere Originalmittheilungen und Notizen.</i>	
1. <i>V. Diirrfeld</i> , über Weißnickelkies von Riechelsdorf. Mit 1 Textfigur . . . . .	199
2. <i>Derselbe</i> , über einen offretitähnlichen Zeolith in Drusen eines Feldspatbasaltes von den Palau-Inseln (Carolinen). Mit 1 Textfigur . . . . .	200
XIII. <i>Auszüge.</i>	
1. <i>E. Baschieri</i> , neuer Beitrag zum Studium der chemischen Constitution der Zeolithe . . . . .	201
2. <i>E. Manasse</i> , Melanterit und Fibroferrit aus der Grube der Cetine (Siena). . . . .	202
3. <i>G. Panebianco</i> , Vereinfachung der Gleichungen der Cosinus der Krystallwinkel, um dieselben mit den Gauss'schen Logarithmen aufzulösen . . . . .	203
4. <i>E. Billows</i> , allgemeine Darstellung der Krystallzwillinge . . . . .	204
5. <i>R. Panebianco</i> , die Senkrechte zu einer Fläche . . . . .	204
6. <i>Derselbe</i> , Äquivalenzparameter . . . . .	205
<i>Derselbe</i> , noch einmal über die Äquivalenzparameter oder über die geistreiche Theorie von Barlow und Pope . . . . .	205
7. <i>Derselbe</i> , direkte und inverse Formen des rhomboëdrischen Systems . . . . .	205
8. <i>E. Billows</i> , Kieselzinkerz von Ghergur (Algerien) . . . . .	206
9. <i>Derselbe</i> , einige Aufgaben der geometrischen Krystallographie . . . . .	207
10. <i>H. Panebianco</i> , stöchiometrische Curven der Plagioklase und der wichtigsten Oxyde . . . . .	208
11. <i>G. Spezia</i> , der Druck, selbst mit der Zeit vereinigt, verursacht keine chemische Reaktion. . . . .	208
12. <i>U. Panichi</i> , Beitrag zum physikalischen und chemischen Studium der Mineralien, welche durch Erhitzung Wasser abgeben . . . . .	208
<i>F. Zambonini</i> , über die Constitution der Zeolithe. . . . .	208
13. <i>St. Kreutz</i> , Untersuchung der optischen Eigenschaften von Mineralien der Amphibolgruppe und ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung . . . . .	210



	Seite
14. <i>H. Tertsch</i> , Krystalltrachten des Zinnsteines . . . . .	221
15. <i>J. Moroxewicz</i> , über Hatchettin von Bonarka bei Krakau . . . . .	222
16. <i>J. Niedzwiedzki</i> , über Bernsteine aus den galizischen Karpathen . . . . .	223
17. <i>J. E. Hibsch</i> , geologische Karte des böhmischen Mittelgebirges, Blatt VII (Teplitz-Boreslau) . . . . .	223

### Heft III. (Geschlossen am 10. Februar 1911.)

XIV. <i>J. E. Pogue</i> , mineralogische Notizen.	
1. Gold- und Bleiglanzkrystalle in Verwachsung mit einem Würfel von Pyrit . . . . .	225
2. Sand-Baryt von Kharga, Ägypten . . . . .	226
XV. <i>W. T. Schaller</i> , Wismutocker von San Diego Co., Californien . . . . .	229
XVI. <i>Derselbe</i> , Natronamblygonit, ein neues Mineral . . . . .	233
XVII. <i>B. S. Butler</i> und <i>W. T. Schaller</i> , Thaumazit von Beaver County, Utah. . . . .	236
XVIII. <i>O. B. Böggild</i> , Apöphyllit von Teigarhorn, Island. Hierzu Tafel III und 1 Textfigur . . . . .	239
XIX. <i>F. Zambonini</i> , über den Muthmannit, ein neues Mineral . . . . .	246
XX. <i>W. Diesel</i> , über isomorphe Mischsalze von wasserfreiem Kalk-, Magnesium- und Eisencarbonat. Hierzu Tafel IV und 7 Textfiguren . . . . .	250
XXI. <i>Auszüge</i> .	
1. <i>J. H. L. Vogt</i> , physikalisch-chemische Gesetze der Krystallisations- folge in Eruptivgesteinen . . . . .	278
2. <i>F. Becke</i> , zur Unterscheidung ein- und zweiaxiger Krystalle im Konoskop . . . . .	279
3. <i>E. Lehmann</i> , petrographische Untersuchungen an Eruptivgesteinen von der Insel Neupommern, unter besonderer Berücksichtigung der eutektischen Verhältnisse pyroxen-andesitischer Magmen . . . . .	279
4. <i>St. Kreutz</i> , Pargasit von Grenville, Canada und von Pargas in Finnland . . . . .	280
5. <i>F. Cornu</i> , Studienreise auf die Faröer . . . . .	280
6. <i>R. Koechlin</i> , Hausmannit- und Braunitkrystalle von Brasilien . . . . .	281
7. <i>Julius Hampel</i> , über die chemische Constitution des Augits aus der Paschkopole bei Boreslau . . . . .	281
8. <i>Sylvia Hillebrand</i> , Aktinolith als secundäre Bildung . . . . .	282
9. <i>E. Sommerfeldt</i> , über die Bedeutung der Skiodromen für die Krystalloptik . . . . .	282
10. <i>F. E. Wright</i> , das Doppelschrauben-Mikrometerocular und seine Anwendung zur Messung des Winkels der optischen Axen von Krystalschnitten unter dem Mikroskop . . . . .	284
11. <i>B. Mauritz</i> , über einige Gesteine des Vulkans Meru in Ostafrika . . . . .	284
12. <i>A. Himmelbauer</i> , Resultate der Ätzmethode beim Kupferkies . . . . .	285
13. <i>O. Großpietsch</i> , Krystallform und optische Orientierung des Albits von Morro Velho und Grönland . . . . .	286
14. <i>F. Becke</i> , über Myrmekit . . . . .	288
15. <i>F. Rinne</i> und <i>H. E. Boeke</i> , über Thermometamorphose und Sammel- krystallisation . . . . .	289
16. <i>M. Stark</i> , geologisch-petrographische Aufnahmen der Euganeen . . . . .	290
17. <i>H. Tertsch</i> , Versuche einer Axenwinkelmessung in einem Mittel- linienschnitt . . . . .	291



18. <i>V. Souza-Brandão</i> , die Espichellite, eine neue Familie von Ganggesteinen am Vorgebirge Espichel . . . . .	292
19. <i>Derselbe</i> , die Bestimmung der optischen Hauptrichtungen eines zweiaxigen Krystalles mit Hilfe stauroskopischer Beobachtungen . . . . .	293
20. <i>Derselbe</i> , der Feldspat des als Ophit bekannten Gesteins von San-Bartholomeu bei Alcobaça . . . . .	295
21. <i>V. Souza-Brandão</i> , ergänzende Mitteilung über den Feldspat von San-Bartholomeu bei Alcobaça . . . . .	296
22. <i>L. F. Navarro</i> , kristallographische Daten des Aurichalcits . . . . .	297
23. <i>Derselbe</i> , über ein neues Verfahren, Flächenwinkel und mikroskopische Krystalle zu bestimmen . . . . .	298
24. <i>S. Calderon</i> , Mitteilung über die Verwitterung und die molekularen Umwandlungen des Quarzes . . . . .	299
25. <i>Derselbe</i> , Mitteilung über die Entwicklung der Kieselsäuremineralien . . . . .	300
26. <i>Derselbe</i> , über die Erkennung der Spaltungslinien und Linien gesetzmäßigen Contactes der Mineralien . . . . .	301
27. <i>L. F. Navarro</i> , mineralogische Mitteilungen . . . . .	302
28. <i>S. Calderon</i> , neuer Fundort von Brucit in Catalonien . . . . .	302
29. <i>C. Arévalo</i> , über eine bemerkenswerte Combination an Pyritkrystallen von Caravaca, Murcia . . . . .	303
30. <i>W. Wahl</i> , Analogien zwischen Gliedern der Pyroxen- und der Feldspatgruppe und über die Perthitstructuren . . . . .	303
31. <i>Max Sergelius</i> , über Chrysoberyll und Korund im Granit von Helsingfors . . . . .	304
32. <i>El. Apor</i> , über ungarische Aluminiumerze . . . . .	304
33. <i>V. Illés</i> , Beiträge zur Geologie des Gebietes zwischen dem Kis-Sajó und dem Balog-Bache im Comitate Gümör . . . . .	305
34. <i>A. Gawalowski</i> , Malachit im Banat . . . . .	305
35. <i>F. M. Jaeger</i> , über den Einfluß, welchen Strahlung auf die elektrische Leitfähigkeit von Antimonit aus Japan (Shikoku) ausübt . . . . .	306
36. <i>G. Quincke</i> , die Schaumstruktur des Schwefels und deren Einfluß auf Doppelbrechung, Dichroismus, elektrische Eigenschaften und Krystallbildung . . . . .	306
37. <i>F. Paschen</i> , über die Dispersion des Steinsalzes und des Sylvins im Ultrarot . . . . .	310
38. <i>John Koch</i> , über die Wellenlängen der Reststrahlen von Gyps . . . . .	311
39. <i>E. Mattenklodt</i> , dielektrische Untersuchungen an Glimmer . . . . .	311
40. <i>W. Voigt</i> , über singuläre Richtungen in pleochroitischen Krystallen . . . . .	311
41. <i>Derselbe</i> , ein optisches Paradoxon . . . . .	312
42. <i>F. Pockels</i> , Bemerkungen zur Theorie der durch äußere Einwirkung erzeugten Doppelbrechung . . . . .	313
43. <i>John A. Anderson</i> , über die Rotation eines Turmalinkrystalles durch geradlinig polarisiertes Licht . . . . .	314
44. <i>Jean Becquerel</i> , Einfluß von Temperaturänderungen auf die anomale Dispersion in Krystallen . . . . .	315
45. <i>Eugen Meyer</i> , Untersuchungen über Härteprüfung und Härte . . . . .	315
46. <i>E. Sommerfeldt</i> , über die Untersuchung flüssiger Krystalle im convergenten polarisierten Licht . . . . .	315
47. <i>W. Voigt</i> , Bemerkungen zu neueren magneto-optischen Beobachtungen . . . . .	316

	Seite
48. <i>Derselbe</i> , Beobachtungen über natürliche und magnetische Drehung der Polarisationssebene in Krystallen von K. Honda . . . . .	317
49. <i>Boris Weinberg</i> , die Krystallisation des unterkühlten Wassers . . . . .	318
50. <i>Edgar Meyer</i> , über Lumineszenzerscheinungen an blauem Flußspat . . . . .	318
51. <i>O. Lehmann</i> , flüssige Krystalle, Myelinformen und Muskelkraft . . . . .	319
52. <i>Th. Rotarsky</i> , übersehene Angaben betreffs flüssiger Krystalle . . . . .	319

## Heft IV. (Geschlossen am 14. März 1911.)

XXII. <i>F. N. Guild</i> , mineralogische Notizen (Cuprodesclowitz, Vanadinit, Wulfenit, Cerussit, Linarit, Caledonit und Calcit von Arizona, Atacamit und Anglesit von Californien). Hierzu Tafel V . . . . .	321
XXIII. <i>Ch. Palache</i> und <i>Ch. H. Warren</i> , A. chemische Zusammensetzung und Krystallform des Parisits und ein neues Vorkommen desselben in den Granitpegmatiten bei Quincy, Mass. . . . .	332
B. Mikroklin, Riebeckit, Aegirin, Ilmenit, Anatas, Fluorit und Wulfenit vom gleichen Fundort. Hierzu Tafel VI . . . . .	346
XXIV. <i>W. F. Hunt</i> und <i>F. R. van Horn</i> , Cerussitzwillinge von Mexico. Mit 1 Textfigur . . . . .	357
XXV. <i>F. Haag</i> , die regelmäßigen Planteilungen. Mit 10 Textfiguren . . . . .	360
XXVI. <i>Auszüge</i> .	
1. <i>A. Fl. Rogers</i> , Mineralien des Blei- und Zink-Districtes Galena-Joplin . . . . .	370
2. <i>A. Bello</i> , Portugiesische Mineralien . . . . .	375
3. <i>D. Vorländer</i> , über durchsichtig klare, krystallinische Flüssigkeiten . . . . .	377
4. <i>C. Försterling</i> , die optischen Constanten von Eisenglanz . . . . .	379
5. <i>F. Schwielering</i> , Beiträge zur Kenntnis der partiellen und der totalen Reflexion des Lichtes an durchsichtigen inactiven Krystallen . . . . .	380
6. <i>H. Kohlmann</i> , Beiträge zur Kenntnis des brasilianischen Berylls . . . . .	387
7. <i>H. Hein</i> , Untersuchung über faserige Kieselsäuren und deren Verhältnis zu Opal und Quarz . . . . .	389
8. <i>H. Leitmeier</i> , Beiträge zur Kenntnis des Verhältnisses zwischen Quarz, Chalcedon und Opal . . . . .	392
9. <i>Marianne Urbas</i> , neue experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Silicatschmelzen . . . . .	393
10. <i>Ph. Hochschild</i> , Studien an Zinkblende . . . . .	395
11. <i>K. Simon</i> , Beiträge zur Kenntnis der Mineralfarben . . . . .	397
12. <i>J. Königsberger</i> , geologische Beobachtungen am Pizzo Forno (Schweiz, Canton Tessin) und Beschreibung der Minerallagerstätten des Tessiner Massivs . . . . .	400
13. <i>F. Cornu</i> , mineralogische und minerogenetische Beobachtungen . . . . .	405
14. <i>E. Sommerfeldt</i> , ein Beispiel für optisches Drehungsvermögen bei nichtenantiomorphen Krystallen: Der Mesityloxydoxalsäuremethylester . . . . .	407
15. <i>H. Schleimer</i> , Synthetische Studien . . . . .	408
16. <i>F. Gaub</i> , die jurassischen Oolithe der schwäbischen Alb . . . . .	409
<i>Derselbe</i> , über oolithbildende Opthalmidien im Dogger der schwäbischen Alb . . . . .	409
17. <i>A. Nies</i> und <i>V. Goldschmidt</i> , über Korund . . . . .	410



	Seite
18. <i>L. Milch</i> , über den Kaolinit von der National Belle Mine bei Silverton, Colorado . . . . .	412
19. <i>K. Zimányi</i> , Eisenglanz vom Kakuk-Berge in Ungarn . . . . .	412
20. <i>J. Samojloff</i> , die Pseudomorphosen nach der Spaltbarkeit . . . . .	412
21. <i>O. Mügge</i> , Sandstein mit Flußspatcement . . . . .	412
22. <i>E. Sommerfeldt</i> , fluorhaltiger Cement in Sandsteinen . . . . .	412
23. <i>O. Mügge</i> , über einige Demonstrationsversuche an Leucit, Kryolith, Perowskit, Gadolinit, Quarz und Quarzglas mit dem <i>Lehmann'schen</i> Erhitzungsmikroskop . . . . .	413
24. <i>R. Nacken</i> , über die umkehrbare Umwandlung des Kryoliths . . . . .	413
<i>F. Cornu</i> , Bemerkung . . . . .	413
25. <i>R. Brauns</i> , Graphit und Molybdänglanz in Einschlüssen nieder-rheinischer Basalte . . . . .	414
26. <i>O. Mügge</i> , Bemerkungen und Versuche zu <i>Tschermak's</i> Methode der Darstellung von Kieselsäuren durch Zersetzung natürlicher Silicate . . . . .	414
<i>G. Tschermak</i> , über die Darstellung der Kieselsäuren . . . . .	414
<i>O. Mügge</i> , zur <i>Tschermak'schen</i> Methode der Darstellung der Kiesel-säuren . . . . .	414
27. <i>F. Tučan</i> , mikrochemische Reaktionen des Gypses und des An-hydrates . . . . .	415
28. <i>K. Andrée</i> , Schwerspat mit Lamellen vom Rosenhof bei Clausthal . . . . .	416
29. <i>H. Leitmeier</i> , Calcitkrystalle in einem marmorisierten Kalkein-schlusse des Basaltes von Weitendorf in Steiermark . . . . .	416
30. <i>K. A. Redlich</i> , Notizen über einige Mineralvorkommen der Ostalpen . . . . .	416

## Heft V. (Geschlossen am 16. Mai 1911.)

XXVII. <i>R. C. Wallace</i> , Indium und Thallium in krystallographischer Beziehung. Eine Untersuchung über Isomorphismus. Mit 15 Textfiguren . . . . .	417
XXVIII. <i>J. E. Pogue</i> , mineralogische Mitteilungen. Hierzu Tafel VII, Fig. 1—3.	
1. Calaminkrystalle von Chihuahua, Mexico . . . . .	455
2. Asterismus an regelmäßigen Verwachsungen von Biotit-Phlogopit-Rutil von Ottawa, Canada . . . . .	456
3. Pseudomorphosen von Markasit nach Pyrrhotin vom Teutoburger Wald . . . . .	457
XXIX. <i>H. Ungemach</i> , über den Datolith. Hierzu Tafel VII, Fig. 4—7 . . . . .	459
XXX. <i>V. Dürrfeld</i> , über Rotnickelkies von Riehelsdorf. Mit 1 Textfigur . . . . .	477
XXXI. <i>Kürxere Originalmitteilungen und Notizen.</i>	
1. <i>V. Dürrfeld</i> , Rotnickelkieskrystalle von Freiberg i. S. . . . .	480
2. <i>Derselbe</i> , über Heulandit von Oberstein. Mit 1 Textfigur . . . . .	480
XXXII. <i>Auszüge.</i>	
1. <i>F. Cornu</i> , Notizen über einige Mineralvorkommen der Ostalpen . . . . .	482
2. <i>H. Bücking</i> , über ein neues Vorkommen von Herderit . . . . .	482
3. <i>F. von Wolff</i> , Notiz über das Krystallsystem des Hittorf'schen Phosphors . . . . .	482
4. <i>F. Cornu</i> , über die mineralogische Zusammensetzung künstlicher Magnesitsteine, insbesondere über ihren Gehalt an Periklas . . . . .	483
5. <i>Z. Weyberg</i> , über das Aluminosilicat $K_2 Al_2 Si O_6$ . . . . .	483



	Seite
6. <i>F. Kolbeck</i> , über ein zweites, altes Freiburger Vorkommen von Argyrodit (Plusinglanz) . . . . .	483
7. <i>Derselbe</i> , das erste deutsche Childrenitvorkommen aus dem Granite des Greifensteins bei Ehrenfriedersdorf im sächsischen Erzgebirge . . . . .	484
8. <i>F. Kolbeck</i> und <i>M. Henglein</i> , über ein neues Vorkommen von Euklas aus dem Pegmatite von Döbschütz bei Görlitz in Schlesien . . . . .	484
9. <i>Dieselben</i> , ein neues Vorkommen von Phenakit von den Zinnerzgängen von Ehrenfriedersdorf im Erzgebirge . . . . .	484
10. <i>M. Henglein</i> , Topas vom Greifenstein, vom Epprechtstein und von Pobershau . . . . .	484
11. <i>Derselbe</i> , Aragonit von Plauen im Vogtlande . . . . .	485
12. <i>F. Cornu</i> , über den A. v. Lasaulx'schen Versuch, Dichroismus durch Druck (Piézopleochroismus) an den Silberhaloiden betreffend . . . . .	485
13. <i>Z. Weyberg</i> , über das Alumosilicat $K_2Al_2Si_2O_8$ . . . . .	485
14. <i>F. Zirkel</i> , weitere Beiträge zur Kenntnis der Urausscheidungen im Basalt vom Finkenberg bei Bonn . . . . .	486
15. <i>H. Bücking</i> , Euklas im Granit vom Epprechtstein im Fichtelgebirge . . . . .	487
16. <i>A. Johnsen</i> , sekundäre Zwillingslamellen im Zinnstein . . . . .	487
17. <i>Derselbe</i> , über radialstrahlig gruppierte Muscovitkrystalle . . . . .	487
18. <i>E. Taccani</i> , über Taramellit, ein neues Mineral . . . . .	488
19. <i>W. Autenrieth</i> , eine einfache Methode der Bestimmung des Kaliums in Silicaten . . . . .	488
20. <i>K. Dalmer</i> , über die Temperaturen, bei welchen das Wasser der Chlorite und Biotite entweicht . . . . .	489
21. <i>Z. Weyberg</i> , über die Natriumchromsilicate . . . . .	489
22. <i>Derselbe</i> , regelmäßige Verwachsung des Graphits mit Disthen . . . . .	490
23. <i>R. Görges</i> , über den Skolezit von Suderö . . . . .	490
24. <i>F. Cornu</i> , krystallisiertes Roheisen von Teschen . . . . .	490
25. <i>F. Kolbeck</i> , über ein Vorkommen von Brookit in Trümmern des Freiburger Gneißes . . . . .	491
26. <i>F. Kolbeck</i> und <i>M. Henglein</i> , zwei neue Phenakitvorkommen in Schlesien . . . . .	491
27. <i>J. Königsberger</i> , über einen neuen Apparat zur Erkennung und Messung optischer Anisotropie undurchsichtiger Substanzen und dessen Verwendung . . . . .	491
28. <i>A. Johnsen</i> , über einige durch ungewöhnliche Axenwinkel ausgezeichnete Glimmer . . . . .	492
29. <i>F. Kolbeck</i> und <i>V. Goldschmidt</i> , Whewellit mit neuen Formen und neuem Zwillingsgesetz . . . . .	493
30. <i>E. Römman</i> , über Flußspat im Nathrolithphonolith von Aussig in Böhmen . . . . .	493
31. <i>R. Brauns</i> , gediegenes Kupfer und Kupferverbindungen in und aus Einschlüssen niederrheinischer Basalte . . . . .	493
32. <i>H. E. Boeke</i> , Isotrimorphismus von Carnallit und Bromcarnallit . . . . .	494
33. <i>A. Johnsen</i> , zur Symmetrie des Wulfenits . . . . .	495
34. <i>J. Königsberger</i> , Vorrichtung zur Erkennung und Messung geringster Doppelbrechung . . . . .	495
35. <i>W. Maucher</i> , die Erzlagstätte von Tsumeb im Otavi-Bezirk im Norden Deutsch-Südwestafrikas . . . . .	495

	Seite
<i>O. Stutzer</i> , über dasselbe . . . . .	495
<i>F. W. Voit</i> , über dasselbe . . . . .	495
36. <i>R. Schubert</i> , die nutzbaren Minerallagerstätten Dalmatiens . . . . .	496
37. <i>O. von Linstow</i> , das Kupferschieferlager in Anhalt . . . . .	497
38. <i>J. V. Želízko</i> , das Goldvorkommen in Südböhmen . . . . .	497
39. <i>O. Stutzer</i> , Versuche über das Eindringen schmelzflüssiger Metallsulfide in Silicatgesteine . . . . .	497
40. <i>R. Michael</i> , das Manganerzvorkommen in der Nähe von Ciudad Real in Spanien . . . . .	497
41. <i>F. W. Voit</i> , Übersicht über die nutzbaren Lagerstätten Südafrikas . . . . .	498
42. <i>H. Merensky</i> , neue Feststellungen über das Vorkommen von Diamanten in Diabasen und Pegmatiten . . . . .	500
<i>F. W. Voit</i> , Diamanten in Diabasen . . . . .	500
43. <i>K. A. Redlich</i> und <i>F. Cornu</i> , zur Genesis der alpinen Talklagerstätten . . . . .	500
44. <i>F. Cornu</i> und <i>M. Lazarevič</i> , zur Paragenesis der Kupfererze von Bor in Serbien . . . . .	501
45. <i>M. A. Nowomejsky</i> , das Vorkommen von Glaubersalz (Mirabilit) und Soolquellen am Jenissej-Flusse in Sibirien . . . . .	501
46. <i>K. Andrée</i> , über den Erhaltungszustand eines Goniatiten und einiger anderer Versteinerungen aus dem Banderz des Rammelsberger Kieslagers . . . . .	502
47. <i>R. Pilz</i> , die Erzlagerstätten von Cartagena in Spanien . . . . .	502
48. <i>M. Fröhäuser</i> , die Flußspatgänge der Oberpfalz . . . . .	502
49. <i>K. A. Redlich</i> , die Erzlagerstätten von Dobschau und ihre Beziehungen zu den gleichartigen Vorkommen der Ostalpen . . . . .	503
50. <i>W. Edlinger</i> , einige Bemerkungen über die Zinnerzlagerstätten des Herberton Districts in Queensland . . . . .	503
51. <i>R. Lachmann</i> , neue ostungarische Bauxitkörper und Bauxitbildung überhaupt . . . . .	504
<i>B. Lotti</i> , ostungarische und italienische Bauxite . . . . .	504
<i>J. von Štěpánek</i> , Bemerkungen zu »Neue ostungarische Bauxitkörper und Bauxitbildung überhaupt« . . . . .	504
<i>R. Lachmann</i> , Erwiderung . . . . .	504
52. <i>A. Schmidt</i> , Eisenglanz und seine Verarbeitung im Fichtelgebirge . . . . .	505
53. <i>B. Lotti</i> , die Gypse des toskanischen Erzgebirges und ihr Ursprung . . . . .	505
54. <i>F. Cornu</i> , die Mineralien der Magnesitlagerstätte des Sattlerkogels (Veitsch) . . . . .	505
55. <i>K. A. Redlich</i> , zwei neue Magnesitvorkommen in Kärnten . . . . .	505
56. <i>E. Reuning</i> , Goldbergbau in South Mahratta, insbesondere die Goldfelder zu Dharwar in Vorderindien . . . . .	505
57. <i>Rose</i> , zur Frage der Entstehung des nassauischen Roteisensteinlagers . . . . .	506
58. <i>F. Cornu</i> , recente Bildung von Smithsonit und Hydrozinkit in den Gruben von Raibl und Bleiberg . . . . .	506
59. <i>B. Förster</i> , Kalisalzlager im Ober-Elsäß . . . . .	506
60. <i>E. Kalkowsky</i> , Oolith und Stromatolith im norddeutschen Buntsandstein . . . . .	506
61. <i>K. Fröbe</i> , zur Kenntnis syenitischer Gesteinsgänge des sächsischen Erzgebirges . . . . .	508



62. *Chr. Welzel*, eingewachsene Feldspatkrystalle aus dem Fichtelgebirge. Mit 7 Textfiguren . . . . . 509
63. *V. Dürrfeld*, Mineralien von Urbeis (Weiler-Tal) und Markirch: Fahlerz, Whewellit, Bleiglanz, Flußspat . . . . . 512

## Heft VI. (Geschlossen am 12. Juni 1911.)

- XXXIII. *A. Ries*, chemisch-krystallographische Untersuchung der Chloro- und Bromplatinate und -stannate der quaternären Ammoniumbasen. Mit 40 Textfiguren . . . . . 513
- XXXIV. *Auszüge.*
1. *N. Font y Sagué*, Vorkommen von Tremolit zu Gualba bei Montseny 618
  2. *S. Calderon*, über den Greenockit von Picos de Europa . . . . . 618
  3. *J. Calafat y Léon*, I. über die Thermoluminescenz der Mineralien; II. thermoluminescierende Mineralien Spaniens . . . . . 618
  4. *E. H. Pacheco*, Bericht über das Vorkommen eines radioactiven Minerals im Granit von Albalá (Caceres) . . . . . 619
  5. *A. Eleixegui*, ein neues Mikroskopmodell für den Hörsaal . . . . . 620
  6. *D. J. Cisneros*, der Cölestin des Vuelo del Aguila . . . . . 620
  7. *Ferrando*, über einen abnormen Winkel am Calcit . . . . . 620
  8. *Ll. Tomás*, einige spanische Mineralvorkommen . . . . . 621
  9. *N. Font y Sagué*, über das Vorkommen des Vesuvians auf der Grube von Orsavinyá . . . . . 621
  10. *Derselbe*, neue Vorkommen von Molybdänit . . . . . 621
  11. *M. Faura y Sans*, der Phosphorit in Catalonien . . . . . 612
  12. *N. Font y Sagué*, Nickel- und Kobaltmineralien am Albiol in der Provinz Tarragona . . . . . 622
  13. *D. Vorländer*, Systembestimmung und Axenbilder flüssiger Krystalle 623
  14. *R. Mare*, über die Krystallisation aus wässerigen Lösungen . . . 623
  15. *A. Bogajewlensky* und *N. Winogradow*, über das Verhalten von Schmelz- und Klärungscurven flüssiger Krystalle und ihrer Mischungen . . . . . 623
  16. *Dieselben*, über die spezifischen Wärmen und Schmelzwärmen der isomorphen Substanzen und ihrer Mischungen . . . . . 625
  17. *E. Jaenecke*, das reciproke Salzpaar  $\text{Na Cl-K}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{K Cl-Na}_2\text{SO}_4$  . 625
  18. *M. L. Bruner* und *St. Toloczko*, über die Auflösungs geschwindigkeit fester Körper . . . . . 625
  19. *V. Kurbatow*, über eine neue polymorphe Form von Jod . . . . . 626
  20. *S. Žemčuzny*, die Schmelzen von Kaliumchlorid mit Silberchlorid und den Kaliumchromaten . . . . . 626
  21. *F. W. Hinrichsen*, über die Bestimmung von Aluminium in Mineralien . . . . . 626
  22. *E. Groschuff*, das Verhalten der Kaliumchromate bei höherer Temperatur . . . . . 627
  23. *V. Pöschl*, über Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung, Krystallform, Härte und Dichte . . . . . 627
  24. *J. A. van Bemmelen*, nähere Betrachtungen über die von G. Tschermak angenommenen Kieselsäuren . . . . . 627
  25. *G. Brügelmann*, die Krystallisation der alkalischen Erden, insbesondere des Kalkes, aus ihren Nitraten . . . . . 628



	Seite
26. <i>A. S. Ginsberg</i> , Isomorphismus der Calcium- und Manganbisilicate . . . . .	628
27. <i>N. S. Kurnakow</i> und <i>S. F. Žemčuzny</i> , die Härte der festen Metall- lösungen und der bestimmten chemischen Verbindungen . . . . .	629
28. <i>R. J. Meyer</i> , über das Scandium . . . . .	629
29. <i>O. Hauser</i> , Risörit, ein neues Mineral . . . . .	629
30. <i>Derselbe</i> , über den sogenannten Dysanalyt von Vogtsburg im <b>Kaiserstuhl</b> . . . . .	630
31. <i>W. Hermann</i> , über die Einwirkung oxydierender und reducierender Gase auf die Färbung einiger Minerale . . . . .	630
32. <i>W. Fränkel</i> und <i>G. Taman</i> , über meteorisches Eisen . . . . .	631
33. <i>R. Wolfenstein</i> und <i>A. Wolff</i> , über Pseudomorphosen organischer Persulfate . . . . .	632
34. <i>G. Link</i> und <i>P. Möller</i> , über den roten Phosphor . . . . .	632
<i>G. Link</i> , über die heteromorphen Modificationen der Phosphor- Arsen-Gruppe . . . . .	632
35. <i>A. Stock</i> , die Einwirkung von Ammoniak auf Phosphor. Einige Beobachtungen zur Kenntnis der Phosphormodificationen . . . . .	633
36. <i>Ph. Rotarski</i> , übersehene Angaben betreffs flüssiger Krystalle . . . . .	633
37. <i>A. Fock</i> , Krystallform von Aethyldimethylpyronon ( $C_3H_4O$ ) <sub>3</sub> . . . . .	633
38. <i>E. A. Wülfing</i> , Krystallform des Aluminiumborides $AlB_{12}$ . . . . .	634
39. <i>F. Zündel</i> , Krystallform der Cinensäure $C_9H_{16}O_3 \cdot H_2O$ . . . . .	634
40. <i>A. Fock</i> , krystallographische Untersuchung des Saccharins und von Saccharinaten . . . . .	635
41. <i>H. Phillipp</i> , <i>J. G. Lind</i> und <i>G. Link</i> , krystallographische Unter- suchung organischer Verbindungen . . . . .	636
42. <i>H. Erdmann</i> und <i>R. Reppert</i> , die polymeren Formen des Arsen- metalles . . . . .	637
<i>R. Reppert</i> , über gelbes, braunes und graues Arsen . . . . .	637
43. <i>V. v. Lang</i> , krystallographische Untersuchung organischer Ver- bindungen . . . . .	638
44. <i>O. Doelter</i> , über die Dissociation der Silicatschmelzen . . . . .	639
45. <i>E. Dittler</i> , die Erstarrungscurven einiger Silicatschmelzen . . . . .	639
46. <i>H. Schultze</i> und <i>H. Steinmetz</i> , über Vanadin-Schwefelverbindungen . . . . .	640
<i>Autorenregister</i> . . . . .	641
<i>Sachregister</i> . . . . .	649
<i>Berichtigungen</i> . . . . .	662
<i>Mitteilung der Redaktion</i> . . . . .	664



# I. Mosesit, ein neues Quecksilbermineral von Terlingua, Texas.

Von

F. A. Canfield in Dover, N. J., W. F. Hillebrand und  
W. T. Schaller in Washington.

Übersetzt von W. Brendler.

## Einleitung.

Der Name »Mosesit« wird zu Ehren des Herrn Prof. A. J. Moses an der Columbia-Universität, New York, der als Erster eine bestimmte Beschreibung der interessanten Quecksilberminerale gab, welche zu Terlingua, Brewster County, Texas, gefunden werden, für ein neues Quecksilbermineral von Texas in Vorschlag gebracht. Die drei Mineralien Montroydit, Terlinguaït und Eglestonit wurden von ihm benannt und endgültig bestimmt, und auch über das vierte neue Mineral, das man später mit dem Namen »Kleitit« belegte, veröffentlichte er eine vorläufige Mitteilung. Es gereicht uns deshalb zu einer besonderen Freude, den Namen »Mosesit« vorzuschlagen, welcher Name — abgesehen davon, daß er die hohen Verdienste des Herrn Prof. Moses in der Mineralogie verewigt — besonders auch deshalb geeignet erscheint, weil er seinen Namen mit einer Gruppe von Mineralien verknüpft, welche er als Erster endgültig aufgestellt hat.

## Allgemeine Beschreibung (F. A. Canfield).

Bei der Untersuchung einer kürzlich erworbenen Stufe von Montroydit und Calcit wurde die Aufmerksamkeit des Verfassers durch einige kleine gelbe Krystalle gefesselt, welche auf den Krystallen des Calcits aufsaßen. Sie waren nicht mit dem Montroydit vergesellschaftet, sondern traten isoliert und vereinzelt auf. Sie schienen lose auf der Oberfläche des Calcits zu liegen, in wenig oder gar keiner Verbindung mit diesem. Die geringste Berührung würde dieselben ablösen, wobei die Krystalle keine Narbe, son-

dern nur einen blanken Fleck auf dem Calcit hinterlassen. Bei sorgfältigem Absuchen wurden 26 Krystalle entdeckt, welche vielleicht 10 mg wiegen. 22 von den Krystallen sind einfache Oktaëder; die übrigen sind Spinellzwillinge. Andere Formen wurden nicht beobachtet, auch kein derbes Vorkommen des Minerals.

Kürzlich wurde eine andere Stufe erlangt, welche in jeder Beziehung bedeutend schöner ist. Hunderte von Krystallen sind über eine Oberfläche ( $4 \times 6$  cm) von Calcit verstreut, der auf dem für die von Terlingua stammenden Stufen charakteristischen, blaßrötlichen Gestein sitzt. Fast alle Krystalle sind Spinellzwillinge. Dieselben erscheinen oft zu verworrenen Massen gruppiert; es wurde auch ein Wiederholungszwilling — ein Fünfling — beobachtet. Einfache Oktaëder sind selten; kein einziges erschien durch andere Formen modifiziert. An dem betreffenden Stück findet sich außerdem kein anderes Quecksilbermineral, mit Ausnahme einiger zarten, langgestreckten, lichtgelben Teilchen, welche wohl Kleinit sein könnten. Es ist unmöglich, zu sagen, welchen Einflüssen diese beiden Stufen vordem unterworfen gewesen sind. Sicher ist, daß das erste Stück schlecht gehalten worden ist, denn es war bestoßen und sehr verstaubt.

Für eine etwaige Beeinflussung der Krystalle durch Licht sind keine Anzeichen vorhanden. Wenn das Licht auf die Färbung wirken sollte, müßte es sehr langsam wirken. Die Farbe derjenigen Krystalle, welche so sitzen, daß sie vor Licht etwas geschützt sind, ist genau dieselbe wie diejenige der dem Licht am meisten ausgesetzten Krystalle. Auch zwischen der Oberfläche und dem Inneren der Krystalle konnte kein Unterschied in der Färbung bemerkt werden. Die Mehrzahl der Krystalle ist durchscheinend. Der größte der bisher gefundenen Krystalle ist glänzend und durchsichtig und besitzt 0,5 mm Kantenlänge. Im allgemeinen sind die Flächen der Krystalle glänzend und uneben. Das Mineral ist sehr spröde, mit Anzeichen von Spaltbarkeit<sup>1)</sup>. Der Bruch ist uneben. Die Härte übertrifft diejenige des Calcits um ein Geringes. Bei dem für diese Bestimmung erforderlichen Druck zerbröckelt das Mineral zu einem Pulver. Es konnte kein Stück erlangt werden, das zur Bestimmung des spezifischen Gewichts genügend groß gewesen wäre. Das Mineral zeigt Diamantglanz. Die Farbe ist ein kräftiges Citronen- bis Canariengelb. Strich und Pulver sind sehr blaß gelblich gefärbt.

Wenn man eine Probe im geschlossenen Glasrohr allmählich schwach erhitzt, färbt sich dieselbe dunkelrötlichbraun bis fast schwarz. Steigert man die Hitze, so geht die Farbe schnell in weiß über, ohne daß sich dabei die Form der ursprünglich vorhandenen Krystalle veränderte; es entweichen Calomeldämpfe und schlagen sich im Glasrohr nieder; ober-

1) Unvollkommene oktaëdrische Spaltbarkeit (W. T. S.).



halb des Sublimats von Calomel sammeln sich an der Rohrwandung zahlreiche Tröpfchen von Quecksilber; bei fortgesetztem Erhitzen verflüchtigt sich die Probe bald und verschwindet. Wenn ein frischer Splitter des Minerals im geschlossenen Röhrchen rasch erhitzt wird, verknistert er heftig, fast explosionsartig, schmilzt dann und verdampft.

Kalte Salzsäure verwandelt das Mineral allmählich in eine weiße Masse, welche die ursprüngliche Form desselben beibehält. Bei Anwendung von heißer Salzsäure ist die Umwandlung eine schnellere, aber das Endproduct ist das gleiche.

Es ist zu hoffen, daß genügend Material gefunden wird, um die Durchführung einer vollständigen Analyse zu ermöglichen. Ohne Zweifel werden sich in einigen Sammlungen Stufen dieses Minerals befinden, aber dieselben sind übersehen oder nicht richtig bezeichnet worden. Die zweite der obengenannten Stufen war als »Terlinguit« bezeichnet; das Mineral ist auf den ersten Blick aber mehr dem Kleinit ähnlich.

### Chemischer Teil (W. F. Hillebrand).

In chemischer Hinsicht ähnelt, soweit das äußerst spärliche Material eine Bestimmung zuließ, der Mosesit dem Kleinit, d. h. er ist eine Quecksilberammoniumverbindung, welche Chlor und Schwefelsäure und außerdem ein wenig Wasser enthält. Bestimmungen, welche mit 0,04 g Material ausgeführt wurden, ergaben 5% Chlor und 3,5% Schwefelsäure. Ersterer Wert ist beträchtlich niedriger und letzterer etwas höher als beim Kleinit, aber die Werte sind nicht mehr als nur Näherungswerte. Es ist jedoch ein bezeichnender Unterschied in chemischer Hinsicht vorhanden, welcher später betrachtet werden soll.

Spektroskopische Untersuchungen, welche von Herrn Dr. P. G. Nutting vom Bureau of Standards freundlichst ausgeführt wurden, ergaben vorwiegend Quecksilber- und Stickstoffspectren und auch die rote Wasserstofflinie, welche von Herrn Dr. Nutting dem Wasserdampf zugeschrieben wird. Eine besondere Erscheinung für das Verhalten im Vacuum war das sofortige Auftreten eines Quecksilberspectrums, wenn der Strom gewendet wurde, und vor der Anwendung von Hitze. Das Mineral befand sich dabei nicht zwischen den Elektroden, sondern weit hinter einer derselben am zugesiegelten Ende der Plücker'schen Röhre. Unter diesen Bedingungen trat ein ausgesprochener und bleibender Wechsel der Farbe des Minerals von leuchtendgelb zu gelblichgrau ein. Bei Verwendung eines kleinen Kleinitkrystals zeigten sich vor der Erhitzung nur Andeutungen von Quecksilberlinien; ein Farbenwechsel konnte nicht beobachtet werden. Sobald die Temperatur des Mosesits bis zu sichtlich beginnender Zersetzung gesteigert worden war, erschien sowohl das Stickstoff- wie das Quecksilberspectrum glänzend. Wie bereits von Canfield erwähnt, scheint die Farbe

des Mosesits beim Wechsel zwischen Dunkelheit und Sonnenlicht keinerlei Veränderungen zu erleiden, was — im Gegensatz dazu — für die intensiver gefärbten Krystalle des Kleinits charakteristisch sein dürfte. Beim Erhitzen des Minerals in einem einseitig geschlossenen, engen Glasröhrchen ändert es die Farbe und das gebildete Sublimat ist dem bei Verwendung von Kleinit erhaltenen sehr ähnlich, auch wurde dabei die gleiche Entwicklung eines activen Gases beobachtet, welches aus Jodkalium Jod frei macht. Ammoniumbromid entwickelte Ammoniak, wie bei Anwendung von Kleinit.

Das bereits von Herrn Canfield bemerkte Verhalten gegenüber Salzsäure bietet ein gewisses chemisches Unterscheidungsmerkmal zwischen Mosesit und Kleinit bei Fällungen, in welchen nur diese beiden in Betracht kommen. Der Mosesit wird in wenigen Stunden vollkommen zersetzt, wenn man ihn mit concentrirter Salzsäure bedeckt, wobei sich eine zusammenhängende weiße Masse abscheidet, welche das Aussehen von Calomel zeigt. Die Lösung enthält das Sulfat und die Ammoniumgruppen und außerdem viel zweiwertiges Quecksilber. Andererseits zeigt der Kleinit lange Zeit keinerlei wahrnehmbare Veränderung; ein winziger Krystall davon wurde aber im Verlauf von 48 Stunden fast vollständig zersetzt. Es blieb dabei nur ein weißlicher Rückstand übrig, welcher das Aussehen der thonartigen Substanz zeigte, die in dieser Form eine beständige Verunreinigung des Minerals bildet. Dieser Rückstand erwies sich als frei von Calomel. Es sei daran erinnert, daß das chemische Verhalten darauf hindeutet, daß der Kleinit eine Mischung oder feste Lösung eines Mercuriammoniumchlorids mit einem Mercurisulfat und vielleicht auch Chlorid sei. Es hat den Anschein, als ob im Mosesit eine Verbindung von ähnlichem allgemeinen Charakter vorläge, mit dem Unterschiede, daß ein Mercurosulfat oder Chlorid die entsprechenden Mercurisalze des Kleinits zum Teil oder ganz ersetzt.

### Krystallographisches und optische Eigenschaften

(W. T. Schaller).

Die Krystalle sind scheinbar Oktaëder des regulären Systems. Zwillinge nach dem Spinellgesetz wurden bisweilen beobachtet, in welchen Fällen die Mosesitkrystalle oft nach einem Paar einander paralleler Oktaëderflächen flachgedrückt erscheinen. Herr Canfield hat einen Fünfling erwähnt, eine fünfmalige Wiederholung eines Spinellzwillings.

Die Flächen der Krystalle sind niemals eben. Obschon glänzend und oft wie hochglanzpoliert, sind dieselben doch uneben, und nur wenige Flächen geben einen einzigen Reflex. Die meisten liefern bei der Messung am Goniometer eine ganze Anzahl von Signalbildern, von denen keines sich etwa durch besonderen Glanz vor den übrigen auszeichnet. Dieser Umstand machte eine genaue Bestimmung der Krystallform unmöglich.



Ein weiterer Punkt, welcher genaue Messungen erschwerte, ist die Neigung einer Anzahl der Krystalle, Verwachsungen zu bilden, und zwar bisweilen in nahezu paralleler Stellung und andererseits in voneinander außerordentlich abweichender Lage. Bei der Untersuchung derartiger Gruppen von Mosesitkrystallen am Goniometer erschien infolgedessen eine Masse von Signalbildern, und bei der Kleinheit der Krystalle, welche zur Verfügung standen, war es nicht möglich, zu entscheiden, welche Signalbilder zu messen und welche auszuschließen waren. In Fällen, wo nur zwei oder drei Flächen in einer Zone zu messen waren, erschien es wohl nahezu unmöglich, sicher zu sein, daß die Zone genau centriert war. Die Messungen, das Vorkommen von (wahrscheinlich) Spinellzwillingen und die weiter unten beschriebenen optischen Eigenschaften lassen es so gut wie sicher erscheinen, daß die Krystalle des Mosesits in Wirklichkeit Oktaëder sind. Es konnte nicht eine einzige andere Form als das Oktaëder beobachtet werden.

An einem Teil eines Spinellzwillings, dessen Flächen eine große Anzahl sehr mangelhafter Reflexe gaben, wurde gemessen:

		Berechnet:
$o : o'$	$\left\{ \begin{array}{l} = 68^{\circ} \\ = 68^{\circ} \end{array} \right.$	$70^{\circ}32'$
	$\left\{ \begin{array}{l} = 68^{\circ}28' \end{array} \right.$	$70^{\circ}32'$
	$(\text{Spaltungsfläche})$	
$o : o$	$= 44^{\circ}13'$	$38^{\circ}56'$

Ein zweiter Krystall, ebenfalls ein Spinellzwilling, ergab:

	Gemessen:	Berechnet:
$o : o'$	$\left\{ \begin{array}{l} = 108^{\circ}54' \\ = 107^{\circ}53' \end{array} \right.$	$109^{\circ}28'$
	$\left\{ \begin{array}{l} = 71^{\circ}38' \\ = 70^{\circ}47' \end{array} \right.$	$70^{\circ}32'$
	$\left\{ \begin{array}{l} = 70^{\circ}47' \\ = 68^{\circ}51' \end{array} \right.$	$70^{\circ}32'$
	$\left\{ \begin{array}{l} = 68^{\circ}51' \\ = 72^{\circ}28' \end{array} \right.$	$70^{\circ}32'$
	$\left\{ \begin{array}{l} = 72^{\circ}28' \\ = 37^{\circ}6' \end{array} \right.$	$70^{\circ}32'$
	$\left\{ \begin{array}{l} = 37^{\circ}6' \\ = 38^{\circ}56' \end{array} \right.$	$38^{\circ}56'$
$o : o$	$= 38^{\circ}56'$	$38^{\circ}56'$

Ein dritter Krystall wurde so genau als möglich in Polarstellung am zweikreisigen Goniometer justiert; beim Drehen des Krystalls waren dann die vier Oktaëderflächen bei denjenigen Stellungen sichtbar, welche der Form {111} entsprechen. Aus den vorstehenden Werten läßt sich bei aller Spärlichkeit und Dürftigkeit derselben doch der reguläre Charakter der Krystalle ableiten, besonders weil derselbe in den Resultaten der Untersuchung der optischen Eigenschaften eine Stütze findet.

Unter dem Mikroskop erscheint der Mosesit blaßgelb; er zeigt keinen

Pleochroismus und scheint eine ziemlich schwache Doppelbrechung zu besitzen. Wenn ein Stückchen zerdrückt wird, lassen viele der entstandenen Bruchstücke oktaëdrische Spaltbarkeit erkennen, und zwar entweder an ihrer dreieckigen oder rhombischen Umrißform (wenn nur zwei Richtungen der Spaltbarkeit entwickelt sind), oder an drei Systemen von Spaltungsrisen, welche den Oktaëderflächen parallel laufen. Ein Stückchen Fluorit gab beim Zerdrücken und nachfolgender Prüfung unter dem Mikroskop ähnliche Resultate, obschon in diesem Falle die Spaltbarkeit eine bedeutend vollkommenere ist.

Die krystallographischen Messungen haben gezeigt, daß die Krystalle aller Wahrscheinlichkeit nach reguläre Oktaëder sind, sodaß dieselben bei einer Prüfung unter dem Mikroskop zwischen gekreuzten Nicols sich als optisch isotrop erweisen müßten. Eine derartige Prüfung zeigt jedoch, daß das Mineral nicht optisch isotrop, sondern doppelbrechend ist. Beim Erhitzen des Minerals auf  $186^{\circ}$  verlieren die Krystalle ihre Doppelbrechung und werden isotrop. Der Mosesit ist demnach dimorph; die optisch isotrope reguläre Modification, welche mit der äußeren geometrischen Form im Einklange steht, ist nur bei Temperaturen über  $186^{\circ}$  beständig, während das Mineral bei Temperaturen unter  $186^{\circ}$  in die doppelbrechende Modification übergeht.

Prüft man die Dünnschliffe bei gewöhnlichen Temperaturen, z. B. denen, bei welchen das Mineral jetzt vorkommt, so zeigen erstere große Ähnlichkeit mit Kleinit. Ein großer Teil des Materials löscht überhaupt nicht aus, andere Partien löschen während einer vollständigen Drehung des Objecttisches viermal aus und zeigen leuchtende Interferenzfarben. Wenn man ein Bruchstück zwischen zwei gläsernen Objectträgern zerdrückt und die sehr kleinen Trümmer untersucht, so erscheinen dieselben nahezu farblos und — bis auf die größeren Stückchen — optisch isotrop. Es hat den Anschein, als ob die bei dem Zerdrücken local erzeugte Wärme genügte, um diese kleinen Teilchen auf wenigstens  $186^{\circ}$  zu erhitzen und ihre Umwandlung in den isotropen Zustand zu bewirken.

Sieben verschiedene Bruchstücke wurden auf gläsernen Objectträgern in einem Luftbade auf die angegebenen Temperaturen erhitzt und dabei die in nachfolgender Tabelle zusammengestellten Resultate erhalten.

(Hierher die Resultate auf S. 7 oben.)

Nach vorstehenden Daten liegt die Temperatur der Umwandlung in den isotropen Zustand wahrscheinlich zwischen  $180^{\circ}$  und  $190^{\circ}$  und wird zu  $186^{\circ}$  angenommen. Falls die »Molekulare Trägheit« des Mosesits eine beträchtliche ist — wie beim Kleinit<sup>1)</sup> — dürfte die Temperatur  $186^{\circ}$

4) W. F. Hillebrand und W. T. Schaller, The Mercury Minerals from Terlingua, Texas. Bull. U. S. Geol. Survey 1909, Nr. 405, 26. Diese Zeitschr. 1910, 47, 433.



## Einwirkung von Hitze auf Moesit.

Objectträger mit Moesit:	Temperatur:	Resultat:	Wahrscheinliche Umwandlungtemp.:
I.	150°	Keine Veränderung, das Mineral ist noch doppelbrechend	150°—200°
	200°	Braun und optisch isotrop	
II.	160°	Braun und doppelbrechend	180°—189°
	167°	Noch doppelbrechend	
	180°	" "	
III.	189°	Optisch isotrop	Über 169°
	169°	Doppelbrechend; der Schliff ist aber für weitere Untersuch- ungen zu wenig durchsichtig	
IV.	169°	Doppelbrechend	186°—190°
	184°	"	
	186°	Nahezu optisch isotrop	
	190°	Optisch isotrop	
V.	184°	Doppelbrechend	184°—186°
	186°	Nahezu optisch isotrop	
	188°	" " "	
	190°	Optisch isotrop bis auf einige winzige doppelbr. Stellen	
VI.	186°	Doppelbrechend	186°—192°
	192°	Stellenweise noch doppelbrechend, z. T. aber isotrop. Dieses ein- zelne, sich abweich. verhaltende Stück mag wohl dicker als die anderen gewesen und infolge- dessen nicht so schnell um- gewandelt worden sein	
VII.	186°	An den dünnen Ecken optisch isotrop, in den dickeren mitt- leren Partien aber doppelbr.	186°—192°
	192°	Optisch isotrop	

wahrscheinlich etwas zu hoch sein. Bei der Abkühlung wird das optisch isotrope Mineral nicht sofort wieder doppelbrechend. Eine 24 Stunden später vorgenommene Prüfung zeigte, daß das Mineral noch optisch isotrop war. Die Rückbildung scheint, wie beim Kleinit, eine sehr allmähliche zu sein, aber ohne Zweifel geht sie nach und nach vor sich. Der Dünnschliff von Kleinit, welcher l. c.<sup>1)</sup>, als nach 30 Monaten nahezu vollständig

1) l. c. S. 25.

umgewandelt beschrieben worden war, ist jetzt, nach nunmehr vier Jahren, vollständig in die ursprüngliche doppelbrechende Modification übergegangen. Die optischen Analogien, welche diese beiden Mineralien zeigen, gaben im Verein mit ihrer auffälligen chemischen Verwandtschaft Veranlassung, den Einfluß der Erhitzung auf die Umwandlungstemperatur des Mosesits (186°) auch am Kleinit zu untersuchen. Bei der Durchführung der Versuche zeigte es sich, daß der Kleinit<sup>1)</sup> in derselben Weise wie der Mosesit, optisch isotrop wird. Die Ergebnisse der Bestimmungen sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

#### Wirkung der Erhitzung auf Kleinit.

Objectträger mit Kleinit:	Temperatur:	Resultat:
I.	{ 177°	Doppelbrechend, keine Veränderung
	{ 187°	„ „ „
	{ 194°	„ „ „ jedenfalls zu dick
II.	{ 177°	Doppelbrechend, keine Veränderung
	{ 194°	Optisch isotrop
III.	{ 177°	Doppelbrechend, keine Veränderung
	{ 194°	Teilweise optisch isotrop; das übrige doppelbrechend wie zuvor. Der optisch isotrope Teil hatte sich braun gefärbt, war aber noch durchsichtig geblieben; die doppelbrechenden Partien hatten ihre blaßgelbe Farbe beibehalten.

Es würde voreilig sein, über die Bedeutung dieser Beobachtung betreffs des optischen Verhaltens des Kleinits Speculationen anzustellen.

1) Es kamen dabei Bruchstücke zur Verwendung, welche der Basis nicht parallel waren, da solche bei 130° isotrop werden würden, weil Kleinit hexagonal, oder optisch einaxig ist.



## II. Die Identität von Stelznerit und Antlerit.

Von

W. T. Schaller in Washington.

Übersetzt von W. Brendler.

Der Stelznerit wurde von Arzruni und Thaddéeff<sup>1)</sup>, deren Abhandlung infolge des Todes von Arzruni von A. Dannenberg veröffentlicht wurde, 1899 als ein basisches Kupfersulfat beschrieben. Herr Professor F. W. Clarke hat kürzlich meine Aufmerksamkeit auf die eventuelle chemische Identität von Stelznerit mit einem von W. F. Hillebrand analysierten und »Antlerit«<sup>2)</sup> benannten Mineral hingelenkt. Ich habe die Untersuchung insofern weiter ausgedehnt, als ich einige der Originalstücke des Nationalmuseums der Vereinigten Staaten optisch untersuchte, für welche Vergünstigung ich dem Sammlungsverwalter, Herrn Dr. J. E. Pogue, zu Dank verpflichtet bin. Alle festgestellten Tatsachen sprechen für die Identität von Stelznerit und Antlerit.

Bei der Prüfung des Antlerits unter dem Mikroskop ergab sich, daß derselbe aus einem homogenen Aggregat von sehr kleinen Kryställchen besteht, welche kurzprismatischen Habitus und eine blaßgrünliche Färbung zeigen. Die Krystalle löschen parallel aus, erwiesen sich aber als zu klein für irgendwelche Bestimmung ihrer optischen Orientierung. Die Krystalle waren nicht merklich pleochroitisch, aber an einem dickeren Individuum wurde deutlicher Pleochroismus beobachtet, gleich jenem, welcher für den Stelznerit erwähnt wird. Parallel zur Längsrichtung der Krystalle war die Farbe blaugrün und senkrecht zu dieser Richtung ein gelbliches Grün. Die Doppelbrechung ist hoch. Alle diese Angaben stehen im Einklang mit den für den Stelznerit aufgeführten. Die Werte für das spezifische Gewicht: 3,93 für Antlerit und 3,884 für Stelznerit (nicht berichtigt für eine Beimengung von Gyps) stimmen gut überein.

1) A. Arzruni und K. Thaddéeff, Neue Minerale aus Chile usw., Stelznerit, ein neues basisches Kupfersulfat. Diese Zeitschr. 1899, 31, 229.

2) W. F. Hillebrand, Mineralogical Notes (6. A Basic Cupric Sulphate); Bull. U. S. Geol. Survey 1889, Nr. 55, 48—54. Auch in Dana's System of Mineralogy 6th ed., p. 928 aufgenommen.

Auch in chemischer Beziehung sind die beiden Mineralien für identisch anzusehen, wie zuerst von Prof. Clarke bemerkt wurde. Die für den Stelznerit abgeleitete Formel ist  $3\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ , während Hillebrand für den Antlerit die complexere  $10\text{CuO} \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  oder  $3\text{CuSO}_4 + 7\text{Cu}(\text{OH})_2$  aufstellte. In nachfolgender Tabelle sind die Analysen des Antlerits mit jenen des Stelznerits zum Vergleich nebeneinandergestellt. Nr. 1 und 2 sind Hillebrand's Analysen des Antlerits, nach Abzug von 8 bzw. 6% Gangart, und Nr. 3 und 4 sind die Stelzneritanalysen. Unter Nr. 5 sind die für die Zusammensetzung  $3\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  berechneten Werte aufgeführt, während Nr. 6 diejenigen für die complicirtere Formel  $10\text{CuO} \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  enthält.

	Antlerit:		Stelznerit:		Berechnet für	
	1.	2.	3.	4.	$3\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$10\text{CuO} \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
					5.	6.
<i>CuO</i>	68,19	67,74	67,08	64,01	67,22	68,45
<i>SO</i> <sub>3</sub>	20,46	21,49	22,40	22,19	22,61	20,69
<i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	11,11	10,76	10,22	10,37	10,17	10,86
<i>ZnO</i>	0,29	0,04	—	—	—	—
<i>CaO</i>	0,05	0,04	0,06	0,57	—	—
<i>Fe</i> <sub>2</sub> <i>O</i> <sub>3</sub>	—	—	0,34	1,14	—	—
Rückstand	—	—	0,44	1,42	—	—
Feuchtigkeit	—	—	—	0,33	—	—
	100,10	99,97	100,54	100,03	100,00	100,00

Obschon einerseits die erste Analyse des Antlerits mit der complexeren Formel besser übereinstimmt, paßt andererseits die zweite Analyse ebensogut für die einfachere Stelzneritformel. Da keine bestimmten Unterschiede bezüglich der optischen Eigenschaften aufzufinden waren und die Analysen so nahe miteinander übereinstimmen, müssen die beiden Mineralien Stelznerit und Antlerit als identisch angesehen werden.

Die vom Stelznerit gegebene Charakteristik ist vollständiger, als diejenige des Antlerits, und die abgeleitete Formel  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$  ist auch die einfachere und zweifellos für diese Species die einzig richtige. Der Name »Antlerit« besitzt jedoch eine zehnjährige Priorität und sollte deshalb allein angewendet werden.

Bei sorgfältiger Untersuchung wird es sich ohne Zweifel herausstellen, daß der Antlerit viel häufiger vorkommt als man bisher gedacht hat, und daß Vieles von dem, was jetzt als »Brochantit« bezeichnet wird, sich bei der Analyse als dem Antlerit nahe verwandt herausstellen wird. So ist z. B. der künstliche Brochantit, welcher von Dana in seinem »System of Mineralogy« auf S. 926 beschrieben wird, in Wirklichkeit Antlerit.

Chemisches Laboratorium d. United States Geological Survey.



### III. Wulfenit von Rudnik.

Von

E. Hunek in Budapest.

(Hierzu Tafel I.)

Die mineralogische Sammlung des ungarischen Nationalmuseums bekam jüngst einige Wulfenitstufen von Rudnik in Kärnten, deren krystallographische Untersuchung Herr Hofrat Krenner mir überließ.

Die Krystalle bilden eine drusige Kruste und erreichen manchmal eine Größe von 7 mm Durchmesser bei der Dicke von 4—4,5 mm. Die Farbe ist allgemein honiggelb, jedoch treten besonders in den größeren Krystallen farblose Partien auf. Die untersuchten Krystalle lassen sich in folgende drei Typen einteilen:

#### I. Typus.

Die meisten Krystalle gehören hierher und bilden nach der Basis gut ausgebildete Tafeln, wie sie Fig. 4, Taf. I darstellt. Die Zone der Pyramiden zweiter Art enthält die meisten Formen und ist dadurch ausgezeichnet, daß die Flächen einer spitzeren Pyramide  $y\{203\}$  und einer flacheren  $u\{102\}$  manchmal übereinander wiederholt auftreten. Eine bisher am Wulfenit unbekannte Form ist  $\sigma\{305\}$ , die mit schmalen Flächen und guten Reflexen auftritt. Die Formen erscheinen alle als Bipyramiden mit gleich gutem Glanz. Die hierher gezählten Krystalle tragen die Basis  $c\{004\}$  und  $c'\{00\bar{4}\}$ ; die Bipyramiden erster Art:  $n\{111\}$ ,  $s\{113\}$ ; ferner die Bipyramiden zweiter Art:  $u\{102\}$ ,  $\sigma\{305\}$ ,  $y\{203\}$ ,  $e\{104\}$ .

#### II. Typus.

Der größte der untersuchten Krystalle gehört allein in diesen Typus; er ist 1 mm dick und mißt 3 mm im Durchmesser. Er ist zwar auch nach der Basis tafelförmig, jedoch trägt er das Prisma  $k\{210\}$ , und zwar holoëdrisch. Die Flächen dieser Form liegen in der Zone  $[121]$  und sind in der Richtung der einen Zonenaxe gerieft und parallel der anderen

Zonenaxe wellig. An diesem Krystall fand ich die am Wulfenit neue Form  $j\{108\}$  mit gut entwickelten glatten Flächen. Dieser Form entsprach auch an den Krystallen des I. Typus ein schwacher unsicherer Schimmer. Außer der Basis  $c$  und  $c'$  fand ich wieder die Bipyramiden  $n$ ,  $s$ ,  $e$  und  $j$ . Fig. 2.

### III. Typus.

Wieder ein einziger Krystall, der jedoch nicht tafelförmig, sondern pyramidal ausgebildet zu sein scheint und die Basis nicht zeigt. Die Bipyramide ist von  $e$  gebildet und wird an den einen Pol durch  $\sigma\{305\}$  abgestumpft, was auf die Hemiëdrie weisen würde, jedoch ist der Krystall ein Bruch- — oder besser gesagt — Spaltungsstück nach  $(\overline{111})$ .  $k$  tritt mit einer kleinen glatten Fläche hemiëdrisch auf. Fig. 3 zeigt das Bruchstück in natürlicher Ausbildung.

Die untersuchten Krystalle sind besonders dadurch ausgezeichnet, daß sich einzelne Flächen wiederholen. Diese Erscheinung tritt manchmal so stark auf, daß es scheint, als wäre eine Zwillingsbildung vorhanden; denn es sind beinahe ganz unabhängige Individuen abgeschnürt. Die Grundpyramide erster und zweiter Art, die Basis und auch die Drittelpyramide zeigt diese Erscheinung.

Die Krystalle zeigen im allgemeinen einen Fall der Pseudosymmetrie, da weder die Hemiëdrie noch der Hemimorphismus an der äußeren Form unzweifelhaft erkennbar ist.

Das berechnete Axenverhältnis ist dasselbe wie dasjenige von Zepharovich und Dana, darum nahm ich auch diesen Wert an. Bezogen auf  $a:c = 1:4,574$  ist dann:

	Gemessen:	Berechnet:
$c:j = (001):(108) =$	$40^{\circ}57'$	$41^{\circ}7'$
$j:j = (108):(018) =$	$45^{\circ}30'$	$45^{\circ}39'$
$c:\sigma = (001):(305) =$	$43^{\circ}19'$	$43^{\circ}24'$
$\sigma:\sigma = (305):(035) =$	$56^{\circ}53'$	$56^{\circ}49'$

### Azurit von Agua Caliente.

Von diesem Peruanischen Orte befinden sich einige schöne Azuritkrystalle auf braunen Thon in einer schmutzigweißen Kruste in der Sammlung des ungarischen Nationalmuseums. Diese gab mir Herr Hofrat Krenner zur krystallographischen Untersuchung.

Die Krystalle sind schön ausgebildet, dunkelblau durchsichtig und alle nach der Basis tafelförmig. Die Dimensionen der Krystalle sind im allgemeinen nach  $a, b, c = 1, 2,5, 0,5$  mm. Gewöhnlich sind sie nur an der einen Seite der Symmetrieebene ausgebildet. In den Figg. 4, 5, 6 der Taf. I zeige ich die gefundenen Combinationen in symmetrischen perspectivischen Zeichnungen.

Die Zone der Orthodomen ist durch ihren Flächenreichtum ausgezeichnet. Ihre Formen sind mit Ausnahme von  $a\{100\}$  und  $\sigma\{101\}$  in der Richtung der Symmetrieaxe gerieft. Diese Streifung wird desto stärker, je näher die Flächen an die Basis kommen, während diese selbst nur stellenweise gestreift ist. Sonst sind die Flächen meist glatt und geben scharfe Reflexe.

Die Krystalle trugen folgende bekannte Formen:  $c\{001\}$ ,  $\sigma\{101\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $\psi\{\bar{3}01\}$ ,  $v\{\bar{2}01\}$ ,  $\eta\{\bar{3}02\}$ ,  $\mathfrak{P}\{\bar{9}08\}$ ,  $\Theta\{\bar{1}01\}$ ,  $N\{\bar{5}07\}$ ,  $n\{\bar{1}02\}$ ,  $A\{\bar{1}03\}$ ,  $\mu\{\bar{1}05\}$ ;  $l\{023\}$ ,  $f\{011\}$ ,  $p\{021\}$ ;  $s\{111\}$ ,  $h\{221\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $x\{\bar{1}11\}$ ,  $k\{\bar{2}21\}$ ;  $e\{\bar{2}45\}$ ,  $d\{\bar{2}43\}$ ,  $R\{\bar{2}41\}$ . Die Seitenfläche kam nicht vor.

Außer diesen Formen fand ich noch  $v\{\bar{5}28\}$ , die am Azurit bisher unbekannt war<sup>1)</sup>. Diese Fläche erscheint gut entwickelt, jedoch ist sie unrein und ihr Reflex ist daher nicht scharf, sondern verwaschen, darum weichen die gemessenen Winkelwerte von den berechneten stark ab.

	Gemessen:	Berechnet:
$v:c = (\bar{5}28):(001) = 60^\circ$	ca.	$59^\circ 24'$
$v:a = (\bar{5}28):(100)$	$34^\circ -$	$35^\circ 2'$
$v:m = (\bar{5}28):(110)$	$61^\circ -$	$59^\circ 29'$

Für die Überlassung beider Mineralien sage ich Herrn Hofrat Josef Krenner meinen besten Dank.

---

1) Steiner Szilárd, Ausztráiai és Afrikai Azuritek . . . Annales Musei Nationalis Hungarici 1906, p. 293. Eine Zusammenstellung der bis dahin bekannten Formen.



# IV. Vergleich von Anhydrit, Cölestin, Baryt und Anglesit in bezug auf die Veränderung ihrer geometrischen und optischen Verhältnisse mit der Temperatur.

Von

R. Kolb in Leipzig.

(Mit 42 Textfiguren.)

## Inhaltsübersicht.

	Seite
I. Vergleich der geometrischen Verhältnisse von Anhydrit, Cölestin, Baryt und Anglesit . . . . .	14
1. Flächenwinkel und Axenverhältnisse von Anhydrit, Cölestin, Baryt und Anglesit. . . . .	44
2. Abhängigkeit der Flächenwinkel und des Axenverhältnisses von der Temperatur . . . . .	46
II. Vergleich der optischen Verhältnisse . . . . .	24
1. Brechungsexponenten bei gewöhnlicher Temperatur . . . . .	24
2. Änderung der Brechungsexponenten mit der Temperatur. . . . .	29
3. Winkel der optischen Axen bei gewöhnlicher Temperatur . . . . .	48
4. Änderung des Winkels der optischen Axen mit der Temperatur . . . . .	52
III. Zusammenfassung der Resultate. . . . .	57

## I. Vergleich der geometrischen Verhältnisse.

### 1. Flächenwinkel und Axenverhältnisse von Anhydrit, Cölestin, Baryt und Anglesit.

Die vier Sulfate: Anhydrit, Cölestin, Baryt und Anglesit habe ich kristallographisch so aufgestellt, daß die Ebene der optischen Axen dem Längspinakoid parallel läuft und die erste Mittellinie (kleinste optische Elasticitätsaxe) mit der Axe  $\alpha$  zusammenfällt.

Zum Vergleich der Angulardimensionen ziehe ich die Neigungswinkel des Stammprismas {110}, Querdomas {011} und des Längsdomas {011} heran.

Tabelle 1.

Die Neigungswinkel der Stammformen der vier Sulfate.

	(110):(110)	(104):(104)	(044):(044)
Anhydrit	83°32,7'	96°30,0'	90° 2,7'
Cölestin	75 50,0	117 21,3	104 0,3
Schwerspat	78 22,5	116 21,2	105 26,2
Anglesit	76 46,5	117 19,3	104 24,5

Tabelle 1 zeigt die bekannte Tatsache, daß die analogen Neigungswinkel der Sulfate des Strontiums, Baryums und Bleis sich nahestehen, während die des Anhydrits von jenen erheblich, nämlich um 8°—20°, abweichen; insbesondere ist der Unterschied des Anhydrits von Cölestin, Baryt und Anglesit sehr groß in bezug auf das Querdoma {101}.

Tabelle 2.

Axenverhältnisse bei Zimmertemperatur.

	a	b	c	Beobachter
Anhydrit	0,8933	1	1,0008	Hessenberg <sup>1)</sup>
Cölestin	0,7790	1	1,2804	Auerbach <sup>2)</sup>
Schwerspat	0,8152	1	1,3136	Helmhacker <sup>3)</sup>
Anglesit	0,7852	1	1,2894	Kokscharow <sup>4)</sup>

Entsprechend den in der Tabelle 1 angegebenen Winkeln sind die Werte der Axen für Cölestin, Schwerspat und Anglesit einander ähnlich, wogegen zwischen den Längen der Axen des Anhydrits und der übrigen Sulfate ein beträchtlicher Unterschied besteht. Vergleicht man die *c*-Axe des Cölestins, Baryts und Anglesits mit der *c*-Axe des Anhydrits, so ergibt sich, daß der Wert  $\frac{4}{3}c = 1,3344$  des Anhydrits besonders dem des Baryts mit 1,3136 ziemlich nahekkommt.

So würde z. B. (043):(001) beim Anhydrit den Winkel 53°9,2' ergeben, und (011):(001) von Cölestin, Baryt und Anglesit liefern bzw. die Werte: 52°0,2', 52°43,1', 52°12,3'. Andererseits wäre aber (403):(001) bei Anhydrit 56°12,2'; bei Cölestin 65°28,0'; bei Baryt 65°2,5' und bei Anglesit 65°27,2'. Auch in der Prismenzone ließe sich eine einfachere Beziehung der Axenschnitte nicht aufstellen.

1) Hessenberg, Min. Not. 1874, 10, 4.

2) Auerbach, Ber. Akad. Wien 1869, 59 (1), 549.

3) Helmhacker, Svárov, Denkschrift, Akad. Wien 1872, 32, pt. 2, 1.

4) Kokscharow, Min. Rußl. 1853, 1, 34; 1854, 2, 167.

## 2. Abhängigkeit der Flächenwinkel und der Axenverhältnisse von der Temperatur.

Nach dieser Richtung hin sind bis jetzt noch keine Untersuchungen angestellt worden.

Um einwandfreie Ergebnisse erzielen zu können, war es natürlich nötig, nur Messungen an einheitlich spiegelnden Flächen zu benutzen. Die Probe an natürlichen Krystallen befriedigte niemals. Daher habe ich mir die in Tabelle 3 angegebenen Präparate hergestellt, welche dann auch für optische Untersuchungen verwendet wurden. Die Neigungswinkel wurden in Rücksicht auf die optischen Studien gewählt, welche Prismen mit einer Minimalablenkung von etwa  $40^\circ$  verlangten.

Als Schleifapparat diente die Wülfing'sche Vorrichtung, die ganz ausgezeichnete ebenflächige und bis auf eine Minute genau orientierte Flächen herzustellen gestattet.

Tabelle 3.

Übersicht der durch Schleifen hergestellten Combinationen.

Anhydrit	Cölestin	Schwerspat	Anglesit
(120); (420)	(032); (032)	(530); (530)	(503); (503)
(120); (070) <sup>1)</sup>	(605); (605)	(250); (250)	(270); (270)
(102); (102)		(045); (045) <sup>2)</sup>	
(402); (007) <sup>1)</sup>			
(042); (042)			
(042); (007) <sup>1)</sup>			

Der benutzte Anhydrit stammte aus der Kieseritregion des Staßfurter Salzlagers. Er war durchsichtig und schwach violett gefärbt. Die Krystalle sind nach {101} gestreckt; außer dieser Form traten noch auf {102} und {103}; das noch vorhandene Längsdoma [wahrscheinlich {042}] ist sehr verrundet.

Obgleich die Spaltbarkeit bei Anhydrit sehr gut ist, bekommt man an Spaltflächen selten ganz einheitliche Goniometerreflexe. Die Spaltflächen nach dem Längspinakoid zeigten die besten, die nach dem Querspinakoid nur schlechte Bilder. Das Material ließ sich im allgemeinen gut schleifen und polieren; hinderlich war allerdings die Spaltbarkeit nach {004}.

Die Cölestinkrystalle rühren von Pschow bei Ratibor her. Die natürlichen Flächen waren {041} und {402}. Wegen der Kleinheit der Krystalle

1) Das Präparat wurde nur für die Bestimmung der Brechungsexponenten bei Zimmertemperatur benutzt.

2) Das Präparat wurde nur zur Bestimmung der Änderung des Neigungswinkels mit der Temperatur benutzt.



(sie waren nur etwa 2 mm dick) gestaltete sich die Herstellung der Präparate äußerst schwierig.

Die benutzten Barytkrystalle, die von Dufton, Cumberland, stammten, besaßen eine tafelige Ausbildung nach der Basis. Infolge ihrer bedeutenden Größe und der vorzüglichen Spaltbarkeit, sowie der guten Reflexe, welche die Spaltflächen aufwiesen, ließen sich die Präparate leicht anfertigen.

Als Material für die Anglesitpräparate diente Anglesit von Monte Ponì, der aus dem Bleiglanz, auf dem der Anglesit sitzt, herausgesägt wurde. Der benutzte Krystall war nach der *c*-Axe gestreckt; er wies außer einer Fläche {001}, die einen wirklich guten Reflex zeigte, noch {011}, {110} und {012} auf. Zur Herstellung der Präparate mußten mehrere Hilfsflächen angeschliffen werden.

Die Erhitzung der Krystalle geschah in einem nach Angaben von F. Rinne von Schweder-Kiel construierten elektrischen Erhitzungsapparat, die Abkühlung in einem Kälteapparat, der ebenfalls von F. Rinne angegeben wurde. Als abkühlendes Mittel diente feste Kohlensäure.

Zur Messung wurde ein Reflexionsgoniometer II von R. Fuess benutzt.

Vor jeder selbständigen Ablesung betrug die Erhitzungsdauer im Durchschnitt eine Stunde; erst dann war die Änderung der Krystallwinkel constant geworden.

Die Temperatur bestimmte ich für die niedrigen Wärmegrade mit einem Pentan-Thermometer und für die höheren mit einem Constantan-Silber-Thermoelement, welches, um Fehler möglichst auszuschließen, vor jedem Gebrauch auf seine Richtigkeit geprüft wurde.

Außerdem wurde festgestellt, daß der Temperaturunterschied zwischen Krystall und directer Umgebung höchstens 2°—3° betrug.

Alle Daten sind Mittelwerte aus drei Messungen.

Änderungen der Flächenwinkel mit der Temperatur<sup>1)</sup>.

#### Anhydrit.

Tabelle 4.

(120) : (1 $\bar{2}$ 0).

Temperatur	—59°	+20°	105°	205°	300°	398°	508°
Winkel	121°025,1'	121°028,2'	121°030,1'	121°033,3'	121°040,1'	121°045,6'	121°052,7'

Tabelle 5.

(102) : (10 $\bar{2}$ ).

Temperatur	—64°	+20°	100°	206°	298°	403°	508°
Winkel	121°025,1'	121°027,6'	121°029,1'	121°031,7'	121°036,5'	121°040,7'	121°044,7'

1) Die zugehörigen Curven geben die inneren Winkel an.

Tabelle 6.

 $(01\bar{2}) : (01\bar{2})$ .

Temperatur	-62°	+20°	110°	208°	323°	400°	500°
Winkel	126°53,2'	126°51,2'	126°50,9'	126°49,8'	126°48,4'	126°46,7'	126°45,2'

Fig. 1.

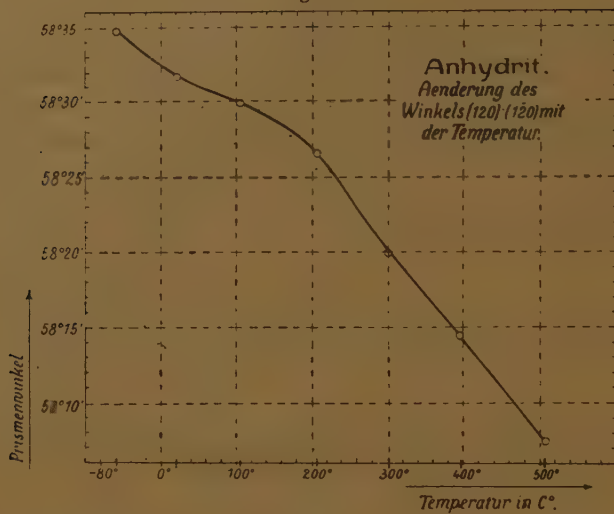


Fig. 2.

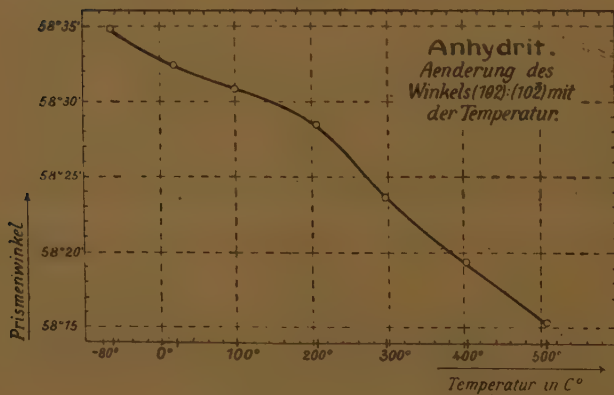
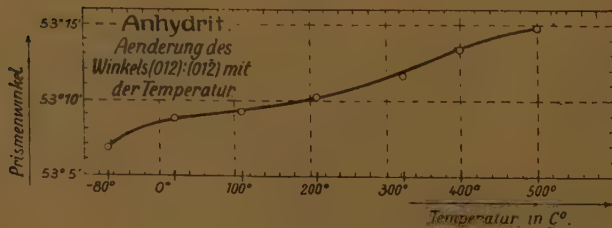


Fig. 3.



## Cölestin.

Tabelle 7.

(032) : (0 $\bar{3}2$ ).

Temperatur	—620	+200	1000	2000	3000	4000	5500
Winkel	125°3,0'	125°0,0'	124°59,7'	124°59,3'	124°57,7'	124°56,2'	124°54,2'

Tabelle 8.

(605) : (6 $\bar{0}5$ ).

Temperatur	—630	+200	1030	2030	3040	4030	5300
Winkel	126°19,3'	126°17,0'	126°16,6'	126°15,4'	126°13,0'	126°10,8'	126°7,6'

Fig. 4.

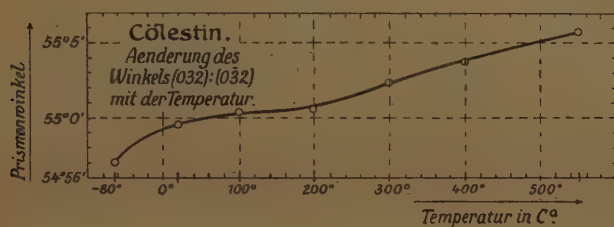
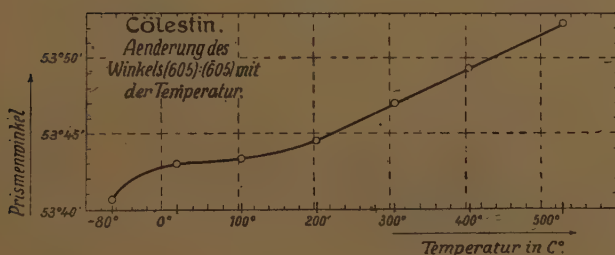


Fig. 5.



## Schwerspat.

Tabelle 9<sup>1)</sup>.(530) : (5 $\bar{3}0$ ).

Temperatur	—600	+200	1000	2000	3000	4000	5300
Winkel	127°53,0'	127°54,1'	127°56,5'	127°59,0'	127°55,2'	127°56,8'	127°59,1'

Tabelle 10.

(250) : (2 $\bar{5}0$ ).

Temperatur	—600	+200	1000	2280	3100	4130	5700
Winkel	127°46,7'	127°44,7'	127°43,0'	127°40,0'	127°38,3'	127°36,6'	127°34,4'

1) Das Präparat zersprang zwischen 2000 und 3000. Es wurde ein neues geschliffen, welches nicht genau denselben Winkel besaß wie das frühere.



Tabelle 11.

(015) : (015).

Temperatur	-50°	+20°	100°	228°	340°	443°	570°
Winkel	150°35,4'	150°35,0'	150°35,6'	150°37,4'	150°39,2'	150°41,4'	150°45,0'

Fig. 6.

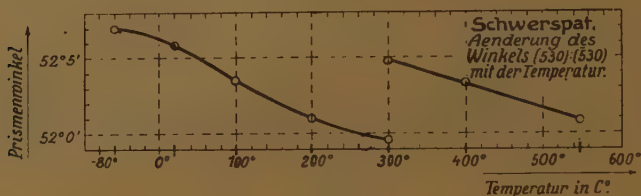


Fig. 7.

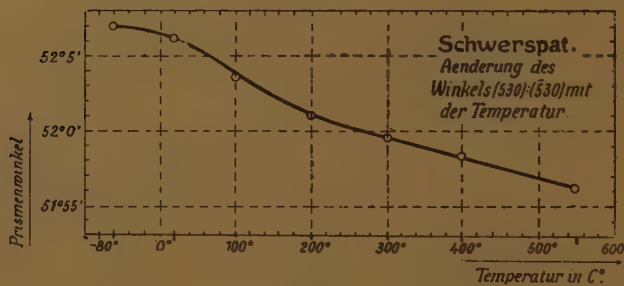


Fig. 8.

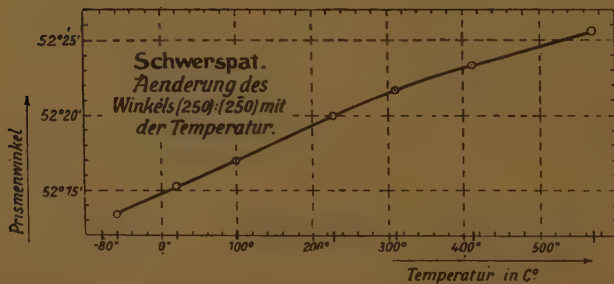
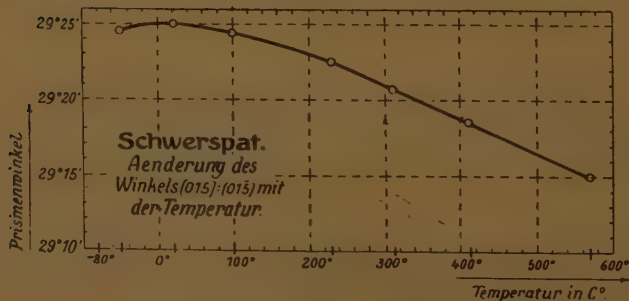


Fig. 9.



## Anglesit.

Tabelle 12.

(503) : (503).

Temperatur	-62°	+200	1070	2200	3070	3850	5500
Winkel	139°50,8'	139°48,2'	139°46,8'	139°44,4'	139°42,0'	139°39,9'	139°34,4'

Tabelle 13.

(270) : (270).

Temperatur	-61°	+200	1040	2080	3000	4010	5140
Winkel	140°0,7'	140°1,7'	140°2,8'	140°4,4'	140°6,4'	140°8,8'	140°12,3'

Fig. 40.

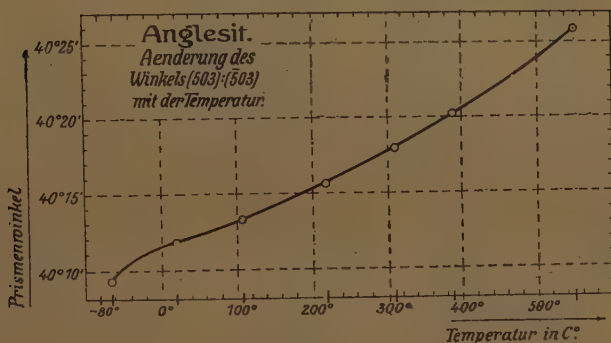
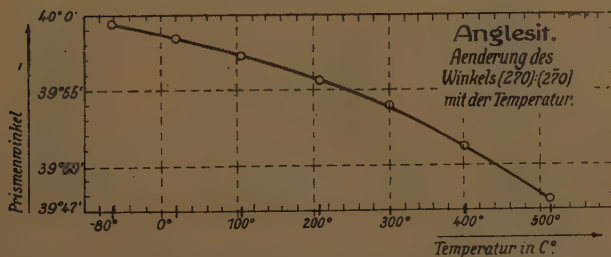


Fig. 41.



Die Curven für die beobachteten Änderungen der Neigungswinkel mit der Temperatur (Fig. 4—11) zeigen eine nach oben convexe Krümmung, deren Maximum bei den verschiedenen Sulfaten nicht bei derselben Temperatur liegt. In den Figg. 4—11 sind die speciellen Verhältnisse unmittelbar zu erkennen.

Um die nötige Sicherheit bei der Aufstellung der Curven zu gewährleisten, wurden verschiedentliche Contraversuche gemacht, einmal durch Wechsel der Beobachtungsinstrumente, weiter durch Studium der Winkelveränderung beim Rücklauf der Temperatur und schließlich durch Benutzung regulärer Materialien wie Diamant und Rotkupfererz, deren Verhalten beim Erhitzen zahlenmäßig (Winkelconstanz) durch die Theorie gegeben ist.

Nach allem glaube ich mich zur Annahme berechtigt, daß die hier aufgestellten Curven der Ausdruck im Material begründeter Verhältnisse sind.

### Änderungen der Axenverhältnisse mit der Temperatur.

Tabelle 14.

Anhydrit				Cölestin		
Temp.	<i>a</i> (1. Präp.) <sup>1)</sup>	<i>a</i> (2. Präp.) <sup>2)</sup>	<i>c</i>	Temp.	<i>a</i>	<i>c</i>
— 64°	0,8908	0,8913	0,9996	— 62°	0,7785	1,2821
+ 20°	0,8926	0,8923	1,0004	+ 20°	0,7784	1,2809
400°	0,8929	0,8928	1,0005	400°	0,7784	1,2807
207°	0,8941	0,8939	1,0009	206°	0,7785	1,2803
300°	0,8960	0,8959	1,0013	300°	0,7787	1,2796
400°	0,8978	0,8976	1,0020	400°	0,7789	1,2789
500°	0,8995	0,8996	1,0025	550°	0,7794	1,2780
Gesamt- änderung	+0,0087	+0,0083	+0,0029	Gesamt- änderung	+0,0009	—0,0044

Tabelle 15.

Schwerspat			Anglesit		
Temperatur	<i>a</i>	<i>c</i>	Temperatur	<i>a</i>	<i>c</i>
— 60°	0,8161	1,3121	— 62°	0,7852	1,2894
+ 20°	0,8155	1,3123	+ 20°	0,7856	1,2882
400°	0,8150	1,3120	404°	0,7860	1,2880
228°	0,8144	1,3106	208°	0,7866	1,2877
340°	0,8136	1,3092	300°	0,7872	1,2872
413°	0,8131	1,3075	404°	0,7881	1,2872
570°	0,8124	1,3047	544°	0,7894	1,2870
Ges.-Änderung	—0,0037	—0,0074	Ges.-Änderung	+0,0042	—0,0021

Die Axen des Cölestins und Anglesits ändern sich mit steigender Temperatur gleichsinnig, bei beiden Mineralien nimmt im Verhältnis zur stets gleich 1 gesetzten Axe *b* die *a*-Axe zu und die *c*-Axe ab. Beim Anhydrit dagegen nehmen beide Axen mit steigender Temperatur zu und beim Baryt nehmen beide ab.

Aus diesen Axenlängen lassen sich die Änderungen der Stammformen mit der Temperatur leicht berechnen.

1) Berechnet aus (012):(012) und (102):(102).

2) Berechnet aus (120):(120).



Änderung des Prismenwinkels (110):(110) mit der Temperatur<sup>1)</sup>.

Tabelle 16.

Temp.	Anhydrit	Temp.	Cölestin	Temp.	Schwerspat	Temp.	Anglesit
— 640	83°23,1'	— 620	75°48,0'	— 600	78°26,2'	— 620	76°46,8'
+ 200	83°30,1'	+ 200	75°47,6'	+ 200	78°23,6'	+ 200	76°48,4'
1000	83°34,4'	1000	75°47,6'	1000	78°24,6'	1040	76°20,0'
2070	83°36,0'	2000	75°48,0'	2280	78°18,0'	2080	76°22,4'
3000	83°43,2'	3000	75°49,0'	3100	78°16,2'	3000	76°25,0'
4000	83°50,2'	4000	75°50,0'	4130	78°13,8'	4010	76°29,2'
5000	83°56,8'	5500	75°52,0'	5700	78°11,0'	5440	76°34,6'
Differ.	+0°33,4'	Differ.	+0° 4,0'	Differ.	— 0°15,2'	Differ.	+0°17,8'

## Änderung des Querdomenwinkels (101):(101) mit der Temperatur.

Tabelle 17.

Temp.	Anhydrit	Temp.	Cölestin	Temp.	Schwerspat	Temp.	Anglesit
— 640	96°35,2'	— 620	117°28,0'	— 600	116°14,4'	— 620	117°18,2'
+ 200	96°34,2'	+ 200	117°25,8'	+ 200	116°17,4'	+ 200	117°14,8'
1000	96°30,0'	1000	117°25,2'	1000	116°18,2'	1040	117°12,8'
2070	96°27,0'	2000	117°23,8'	2280	116°18,4'	2080	117°10,0'
3000	96°24,2'	3000	117°21,2'	3100	116°17,0'	3000	117° 6,4'
4000	96°16,6'	4000	117°18,8'	4130	116°15,0'	4040	117° 2,6'
5000	96°12,0'	5500	117°14,6'	5700	116° 7,8'	5440	116°57,2'
Differ.	—0°23,2'	Differ.	— 0°13,4'	Differ.	— 0° 6,6'	Differ.	— 0°24,0'

## Änderung des Längsdomenwinkels (011):(011) mit der Temperatur.

Tabelle 18.

Temp.	Anhydrit	Temp.	Cölestin	Temp.	Schwerspat	Temp.	Anglesit
— 640	89°58,6'	— 620	104° 5,6'	— 600	105°22,6'	— 620	104°23,8'
+ 200	90° 4,2'	+ 200	104° 2,6'	+ 200	105°23,6'	+ 200	104°24,4'
1000	90° 1,6'	1000	104° 2,0'	1000	105°22,2'	1040	104°24,0'
2070	90° 3,0'	2000	104° 4,0'	2280	105°18,6'	2080	104°20,8'
3000	90° 4,2'	3000	103°59,0'	3100	105°18,2'	3000	104°18,8'
4000	90° 6,8'	4000	103°57,4'	4130	105°11,0'	4010	104°18,8'
5000	90° 8,8'	5500	103°55,0'	5700	105° 0,4'	5440	104°18,4'
Differ.	+0°10,2'	Differ.	— 0°10,6'	Differ.	— 0°22,2'	Differ.	— 0° 5,4'

Die Curven für die Änderungen der Stammformen mit der Temperatur, welche sich aus obigen Daten ergeben würden, zeigen natürlich auch wieder die charakteristischen Abweichungen von der geraden Linie.

Bei der Änderung des Prismas {110} verhalten sich Anhydrit, Cölestin

1) Beim Anhydrit aus den mittels des ersten Präparates gewonnenen Werten berechnet.

und Anglesit gleichsinnig; die Neigungswinkel  $(110):(1\bar{1}0)$  werden mit steigender Temperatur größer, der Winkel  $(110):(1\bar{1}0)$  des Baryts dagegen wird kleiner.

Der Querdomenwinkel  $(104):(\bar{1}04)$  zeigt bei den vier Sulfaten eine mehr oder weniger große Abnahme.

Der Neigungswinkel von  $(011):(0\bar{1}1)$  nimmt zu für Anhydrit und ab für die drei übrigen Sulfate.

Bemerkung. Bei etwa  $-20^\circ$  ist die Zone der Axe  $a$  beim Anhydrit gerade den Anforderungen des tetragonalen Systems angepaßt, also  $b=c$ , d. h.  $(011):(0\bar{1}1) = 90^\circ 0'$ . Auch weichen dann die Neigungen  $(110):(1\bar{1}0)$  und  $(104):(10\bar{4})$ , die der tetragonalen DeuteroPyramide entsprechen würden, nur wenig voneinander ab: es beträgt:  $(110):(1\bar{1}0) = 83^\circ 26,0'$  und  $(104):(10\bar{4}) = 83^\circ 27,0'$ .

## II. Vergleich der optischen Verhältnisse.

### 1. Brechungsexponenten bei gewöhnlicher Temperatur.

Ergebnisse früherer Autoren.

Tabelle 19.

Anhydrit.

Lichtart	$n_\alpha$	$n_\beta$	$n_\gamma$	Fundort	Beobachter
<i>B</i>	1,56628	1,57498	1,60956	Staßfurt	Mülheims <sup>1)</sup>
<i>C</i>	1,56722	1,57295	1,61056	-	-
<i>D</i>	1,56933	1,57518	1,61300	-	-
<i>E</i>	1,57224	1,57822	1,61619	-	-
$b_{27}$	1,57282	1,57884	1,61680	-	-
$\frac{1}{2}F$	1,57472	1,58079	1,61874	-	-
-	1,574	1,576	1,614	-	Miller <sup>2)</sup>
<i>N<sub>a</sub></i>	1,56962	1,57553	1,61362	Hallein	Danker <sup>3)</sup>

Tabelle 20.

Cölestin.

Lichtart	$n_\alpha$	$n_\beta$	$n_\gamma$	Fundort	Beobachter
<i>C</i>	1,61954	1,62120	1,62843	Erie-See	Arzruni <sup>4)</sup>
<i>D</i>	1,62198	1,62367	1,63092	-	-
<i>F</i>	1,62790	1,62960	1,63697	-	-

(Hierher die Tabellen 21 und 22 auf S. 25 oben.)

### Eigene Untersuchungen.

Die Brechungsexponenten bestimmte ich mit den obenerwähnten geschliffenen Präparaten (Tabelle 3). Zur Herstellung des einfarbigen Lichtes benutzte ich den Monochromator von Wülfig, den ich auf folgende

1) Mülheims, diese Zeitschr. 1888, 14, 228.

2) Miller, Pogg. Ann. 1842, 55, 525.

3) Danker, Neues Jahrb. 1886, Beil.-Bd. 4, 274. Ref. diese Zeitschr. 1887, 12, 472.

4) Arzruni, diese Zeitschr. 1877, 1, 177—182.

Tabelle 21.

## Schwerspat.

Lichtart	$n_\alpha$	$n_\beta$	$n_\gamma$	Fundort	Beobachter
<i>C</i>	1,63351	1,63457	1,64531	Duften	Arzruni <sup>1)</sup>
<i>D</i>	1,63609	1,63712	1,64795	-	-
<i>F</i>	1,64254	1,64357	1,65469	-	-
<i>a</i>	1,63148	1,63259	1,64329	Cornwall	Mülheims <sup>2)</sup>
<i>B</i>	1,63247	1,63359	1,64434	-	-
<i>C</i>	1,63349	1,63462	1,64537	-	-
<i>D</i>	1,63608	1,63726	1,64815	-	-
<i>E</i>	1,63952	1,64075	1,65173	-	-
<i>b<sub>27</sub></i>	1,64020	1,64144	1,65241	-	-
<i>F</i>	1,64248	1,64377	1,65484	-	-

Tabelle 22.

## Anglesit.

Lichtart	$n_\alpha$	$n_\beta$	$n_\gamma$	Fundort	Beobachter
<i>C</i>	1,86981	1,87502	1,88630	Monte Ponì	Arzruni <sup>3)</sup>
<i>D</i>	1,87709	1,88226	1,89365	-	-
<i>F</i>	1,89549	1,90097	1,91263	-	-

Linien des Spectrums<sup>4)</sup> aichte: *a*, *B*, *C*,  $\alpha$ , *D*<sub>2</sub>, *b*<sub>2</sub>, (*c*), *F*, (*d*), *G*. Als Lichtquelle wurde Sonnenlicht verwendet, das durch einen Heliostaten in den Monochromator geworfen wurde. In den folgenden Tabellen sind die aus meinen Beobachtungen berechneten Brechungsexponenten für die oben erwähnten Linien des Spectrums angeführt.

Tabelle 23.

## Anhydrit.

Temp. 15°—18°.

Formen	(120):(420)	(120):(070)	(012):(012)	(012):(007)	(120):(420)	(012):(012)	(012):(007)	(102):(402)
Fraunh. Linie	$n_\alpha^{5)}$	$n_\alpha$	$n_\beta^{5)}$	$n_\beta$	$n_\gamma^{5)}$	$n_\gamma$	$n_\gamma$	$n_\gamma$
<i>a</i>	1,5663	1,5662	1,5718	1,5715	1,6093	1,6091	1,6091	1,6094
<i>B</i>	1,5669	1,5665	1,5724	1,5725	1,6103	1,6101	1,6103	1,6105
<i>C</i>	1,5677	1,5676	1,5731	1,5730	1,6112	1,6111	1,6110	1,6114
$\alpha$	1,5683	1,5684	1,5739	1,5744	1,6122	1,6118	1,6121	1,6123
<i>D</i> <sub>2</sub>	1,5698	1,5695	1,5753	1,5757	1,6137	1,6135	1,6135	1,6139
542	1,5720	1,5720	1,5774	1,5782	1,6162	1,6160	1,6160	1,6164
<i>b</i> <sub>2</sub>	1,5733	1,5730	1,5790	1,5788	1,6178	1,6174	1,6172	1,6178
( <i>c</i> )	1,5746	1,5746	1,5804	1,5805	1,6192	1,6189	1,6187	1,6193
<i>F</i>	1,5754	1,5752	1,5811	1,5810	1,6199	1,6196	1,6197	1,6200
( <i>d</i> )	1,5767	1,5769	1,5825	1,5824	1,6216	1,6213	1,6215	1,6217
<i>G</i>	1,5798	1,5797	1,5858	1,5857	1,6250	1,6249	1,6249	1,6252

1) Arzruni, diese Zeitschr. 1877, 1, 174—177.

2) Mülheims, diese Zeitschr. 1888, 14, 227.

3) Arzruni, diese Zeitschr. 1877, 1, 182—187.

4) Da der Unterschied zwischen *D*<sub>2</sub> und *b*<sub>2</sub> sehr groß ist, wählte ich, damit die Aufzeichnung der Curven genauer geschehen konnte, noch die Wellenlänge 542,0  $\mu\mu$ .

5) Die Zahlen dienen für die Aufzeichnung der Curven.

Tabelle 24.

Cölestin.

Temp. 46°—49°.

Formen Fraunh. Linie	(032) : (032) $n_a^{(1)}$	(605) : (605) $n_a$	(605) : (605) $n_\beta^{(1)}$	(032) : (032) $n_\gamma^{(1)}$
<i>a</i>	4,6472	4,6172	4,6190	4,6259
<i>B</i>	4,6480	4,6179	4,6498	4,6266
<i>C</i>	4,6489	4,6189	4,6207	4,6279
$\alpha$	4,6498	4,6198	4,6217	4,6289
<i>D</i> <sub>2</sub>	4,6245	4,6244	4,6232	4,6305
542	4,6239	4,6237	4,6255	4,6327
<i>b</i> <sub>2</sub>	4,6256	4,6252	4,6270	4,6343
( <i>c</i> )	4,6269	4,6269	4,6285	4,6360
<i>F</i>	4,6275	4,6274	4,6292	4,6367
( <i>d</i> )	4,6292	4,6287	4,6303	4,6383
<i>G</i>	4,6324	4,6320	4,6344	4,6448

Tabelle 25.

Schwerspat.

Temp. 46°—49°.

Formen Fraunh. Linie	(530) : (530) $n_a^{(1)}$	(250) : (250) $n_a$	(530) : (530) $n_\beta^{(1)}$	(250) : (250) $n_\gamma^{(1)}$
<i>a</i>	4,6347	4,6349	4,6329	4,6437
<i>B</i>	4,6324	4,6327	4,6337	4,6446
<i>C</i>	4,6334	4,6337	4,6346	4,6456
$\alpha$	4,6346	4,6348	4,6357	4,6467
<i>D</i> <sub>2</sub>	4,6364	4,6364	4,6373	4,6484
542	4,6389	4,6389	4,6402	4,6510
<i>b</i> <sub>2</sub>	4,6404	4,6404	4,6417	4,6527
( <i>c</i> )	4,6420	4,6420	4,6432	4,6542
<i>F</i>	4,6427	4,6427	4,6440	4,6554
( <i>d</i> )	4,6444	4,6445	4,6458	4,6569
<i>G</i>	4,6480	4,6481	4,6494	4,6607

Tabelle 26.

Anglesit.

Temp. 40°—45°.

Formen Fraunh. Linie	(503) : (503) $n_a^{(1)}$	(270) : (270) $n_a$	(503) : (503) $n_\beta^{(1)}$	(270) : (270) $n_\gamma^{(1)}$
<i>a</i>	4,8656	4,8654	4,8708	4,8846
<i>B</i>	4,8683	4,8680	4,8734	4,8842
<i>C</i>	4,8709	4,8705	4,8764	4,8869
$\alpha$	4,8738	4,8735	4,8790	4,8898
<i>D</i> <sub>2</sub>	4,8780	4,8784	4,8832	4,8947
542	4,8854	4,8851	4,8904	4,9020
<i>b</i> <sub>2</sub>	4,8895	4,8894	4,8949	4,9065
( <i>c</i> )	4,8942	4,8943	4,8996	4,9145
<i>F</i>	4,8965	4,8965	4,9020	4,9137
( <i>d</i> )	4,9017	4,9016	4,9074	4,9194
<i>G</i>	4,9127	4,9128	4,9138	4,9306

4) Die Zahlen dienen für die Aufzeichnung der Curven.



Fig. 42.

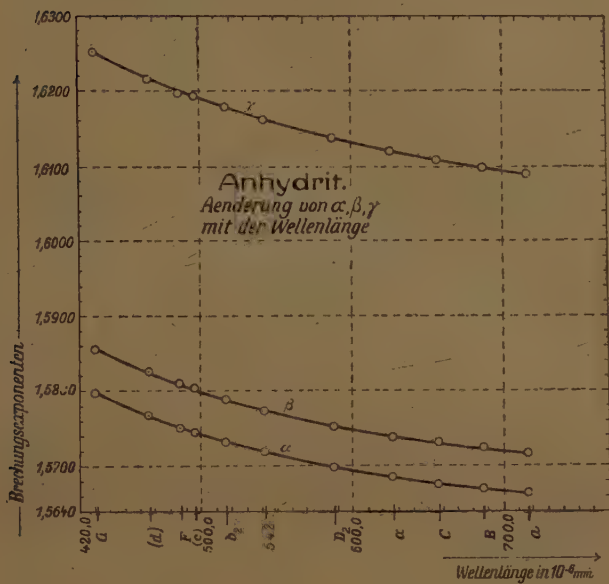


Fig. 43.

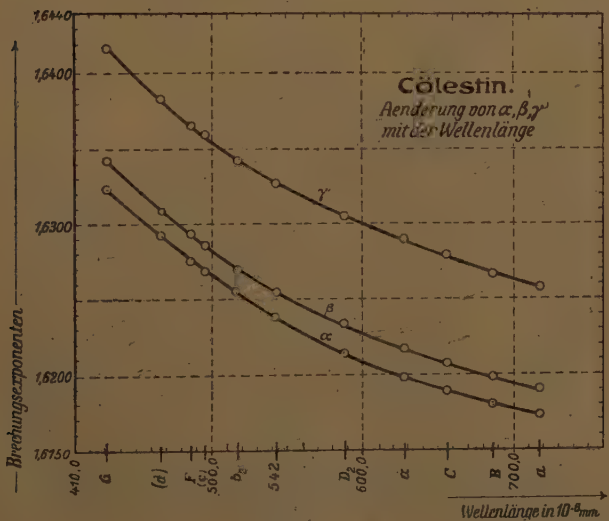


Fig. 44.

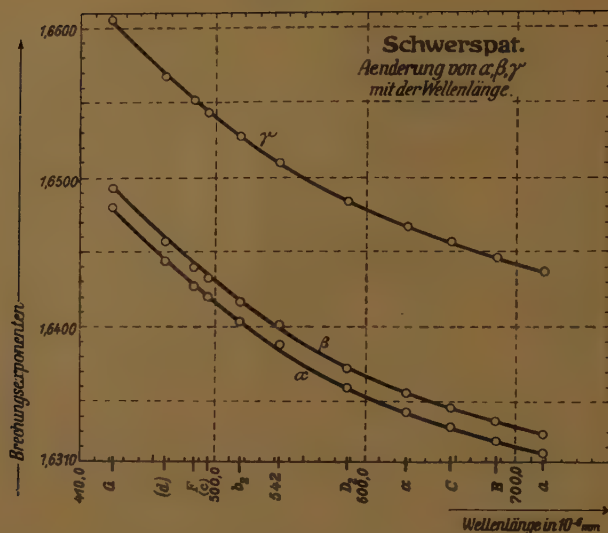
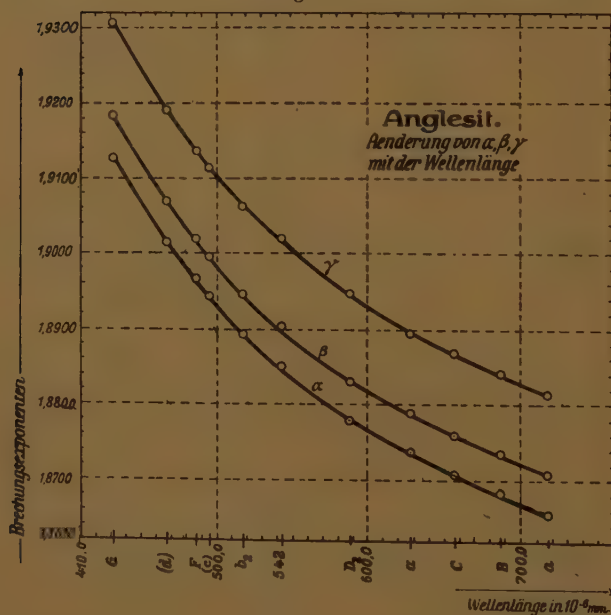


Fig. 45.



Aus den Figuren erkennt man eine leichte Divergenz der Curven in Richtung abnehmender Wellenlänge. Die  $\gamma$ -Curve divergiert gegen  $\alpha$  und  $\beta$  am meisten; die für  $\alpha$  und  $\beta$  laufen fast parallel. Eine einfache Übersicht über diese Verhältnisse geben außer Fig. 12—15 die Tabellen 27—30.

Die Brechbarkeit des Cölestins und Baryts ist also nicht sehr von-

einander verschieden, die des Anhydrits weicht wenig, die des Anglesits dagegen bedeutend von der der Sulfate des *Sr* und *Ba* ab.

Tabelle 27.

Dispersion ( $G - \alpha$ ) der Brechungsexponenten.

	$\gamma (G - \alpha)$	$\beta (G - \alpha)$	$\alpha (G - \alpha)$
Anhydrit	0,0458	0,0444	0,0435
Cölestin	0,0459	0,0454	0,0450
Schwerspat	0,0470	0,0465	0,0463
Anglesit	0,0490	0,0475	0,0474

Die Größe der Dispersion ( $G - \alpha$ ) ist bezüglich  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  für Anhydrit, Cölestin und Baryt ungefähr die gleiche. Anglesit weicht durch weit stärkere Dispersion beträchtlich von den übrigen Sulfaten ab.

Tabelle 28.

Doppelbrechung  $\gamma - \alpha$ .

Fraunh. Linie	Anhydrit	Cölestin	Baryt	Anglesit
<i>a</i>	0,0430	0,0087	0,0449	0,0464
<i>B</i>	0,0436	0,0086	0,0420	0,0460
<i>C</i>	0,0435	0,0090	0,0420	0,0462
$\alpha$	0,0436	0,0094	0,0420	0,0464
<i>D</i> <sub>2</sub>	0,0440	0,0090	0,0424	0,0466
<i>b</i> <sub>2</sub>	0,0444	0,0089	0,0423	0,0470
( <i>c</i> )	0,0444	0,0094	0,0422	0,0472
<i>F</i>	0,0446	0,0094	0,0424	0,0472
( <i>d</i> )	0,0447	0,0093	0,0424	0,0474
<i>G</i>	0,0452	0,0096	0,0426	0,0478

Tabelle 29.

Doppelbrechung  $\gamma - \beta$ .

Fraunh. Linie	Anhydrit	Cölestin	Baryt	Anglesit
<i>a</i>	0,0375	0,0069	0,0408	0,0408
<i>B</i>	0,0378	0,0068	0,0409	0,0408
<i>C</i>	0,0384	0,0072	0,0410	0,0408
$\alpha$	0,0379	0,0072	0,0410	0,0408
<i>D</i> <sub>2</sub>	0,0382	0,0073	0,0414	0,0415
<i>b</i> <sub>2</sub>	0,0387	0,0073	0,0410	0,0416
( <i>c</i> )	0,0385	0,0075	0,0410	0,0419
<i>F</i>	0,0387	0,0075	0,0411	0,0417
( <i>d</i> )	0,0390	0,0075	0,0414	0,0420
<i>G</i>	0,0392	0,0077	0,0413	0,0423

Entsprechend der Betrachtung der Fig. 42—45 geht auch aus diesen Tabellen 28—30 (s. S. 30) hervor, daß die Doppelbrechung  $\gamma - \alpha$  und  $\gamma - \beta$  für die vier Sulfate mit abnehmender Wellenlänge größer wird, während  $\beta - \alpha$  fast gleich bleibt.

Tabelle 30.  
Doppelbrechung  $\beta - \alpha$ .

Fraunh. Linie	Anhydrit	Cölestin	Baryt	Anglesit
$\alpha$	0,0054	0,0048	0,0042	0,0053
$B$	0,0058	0,0048	0,0044	0,0052
$C$	0,0054	0,0048	0,0040	0,0054
$\alpha$	0,0057	0,0049	0,0040	0,0053
$D_2$	0,0058	0,0048	0,0040	0,0054
$b_2$	0,0057	0,0046	0,0043	0,0054
$(c)$	0,0059	0,0046	0,0042	0,0053
$F$	0,0059	0,0049	0,0043	0,0055
$(d)$	0,0057	0,0048	0,0043	0,0054
$G$	0,0060	0,0049	0,0043	0,0055

## 2. Änderung der Brechungsexponenten mit der Temperatur.

### Ergebnisse früherer Autoren.

Bislang sind einschlägige Studien nur an Cölestin, Schwerspat und Anglesit angestellt worden und auch bei diesen Mineralien nur bis zur Höhe der Temperatur von 200°.

Tabelle 31. Cölestin.

Fraunh. Linie	$n_\alpha$	$n_\beta$	$n_\gamma$	Temp.	Fundort	Beobachter
$C$	4,64954	4,62420	4,62843	20°	Erie-See	Arzruni <sup>1)</sup>
-	4,64920	4,62099	4,62804	50	-	-
-	4,64898	4,62078	4,62767	75	-	-
-	4,64870	4,62052	4,62725	100	-	-
-	4,64800	4,61995	4,62644	150	-	-
-	4,64749	4,61925	4,62547	200	-	-
$D$	4,62498	4,62367	4,63092	20	-	-
-	4,62462	4,62346	4,63053	50	-	-
-	4,62433	4,62324	4,63045	75	-	-
-	4,62407	4,62297	4,62976	100	-	-
-	4,62034	4,62237	4,62883	150	-	-
-	4,61958	4,62168	4,62790	200	-	-
$F$	4,62790	4,62960	4,63697	20	-	-
-	4,62751	4,62937	4,63655	50	-	-
-	4,62720	4,62920	4,63622	75	-	-
-	4,62695	4,62890	4,63580	100	-	-
-	4,62620	4,62833	4,63484	150	-	-
-	4,62542	4,62768	4,63399	200	-	-

<sup>1)</sup> Arzruni, diese Zeitschr. 1877, 1, 477—482.



Tabelle 32.

## Schwerspat.

Fraunh. Linie	$n_a$	$n_\beta$	$n_\gamma$	Temp.	Fundort	Beobachter
<i>RLi</i>	1,63376	1,63492	1,64587	00	Dufton Fell	A. Offret <sup>1)</sup>
<i>Rca</i>	1,63466	1,63583	1,64682	0	Westmoreland	-
<i>D</i>	1,63690	1,63808	1,64917	0	-	-
<i>V<sub>1</sub></i>	1,63964	1,64083	1,65204	0	-	-
<i>V<sub>2</sub></i>	1,64159	1,64279	1,65408	0	-	-
<i>Bl</i>	1,64385	1,64505	1,65645	0	-	-
<i>RLi</i>	1,63474	1,63304	1,64313	100	-	-
<i>Rca</i>	1,63254	1,63395	1,64408	-	-	-
<i>D</i>	1,63484	1,63620	1,64642	-	-	-
<i>V<sub>1</sub></i>	1,63736	1,63898	1,64929	-	-	-
<i>V<sub>2</sub></i>	1,63954	1,64096	1,65133	-	-	-
<i>Bl</i>	1,64475	1,64324	1,65369	-	-	-
<i>RLi</i>	1,62974	1,63124	1,64056	200	-	-
<i>Rca</i>	1,63064	1,63245	1,64454	-	-	-
<i>D</i>	1,63286	1,63443	1,64386	-	-	-
<i>V<sub>1</sub></i>	1,63559	1,63721	1,64673	-	-	-
<i>V<sub>2</sub></i>	1,63754	1,63949	1,64478	-	-	-
<i>Bl</i>	1,63979	1,64148	1,65115	-	-	-
<i>RLi</i>	1,62774	1,62945	1,63813	300	-	-
<i>Rca</i>	1,62865	1,63037	1,63909	-	-	-
<i>D</i>	1,63092	1,63265	1,64145	-	-	-
<i>V<sub>1</sub></i>	1,63369	1,63544	1,64434	-	-	-
<i>V<sub>2</sub></i>	1,63568	1,63743	1,64640	-	-	-
<i>Bl</i>	1,63796	1,63973	1,64878	-	-	-
<i>C</i>	1,63354	1,63457	1,64534	20	Dufton	Arzruni <sup>2)</sup>
-	1,63326	1,63407	1,64462	50	-	-
-	1,63284	1,63378	1,64426	75	-	-
-	1,63246	1,63338	1,64360	100	-	-
-	1,63177	1,63280	1,64264	150	-	-
-	1,63082	1,63209	1,64157	200	-	-
<i>D</i>	1,63609	1,63712	1,64795	20	-	-
-	1,63575	1,63678	1,64726	50	-	-
-	1,63546	1,63640	1,64683	75	-	-
-	1,63512	1,63612	1,64643	100	-	-
-	1,63431	1,63545	1,64533	150	-	-
-	1,63344	1,63474	1,64426	200	-	-
<i>F</i>	1,64254	1,64357	1,65469	20	-	-
-	1,64215	1,64312	1,65388	50	-	-
-	1,64174	1,64288	1,65356	75	-	-
-	1,64148	1,64252	1,65295	100	-	-
-	1,64074	1,64188	1,65200	150	-	-
-	1,63994	1,64124	1,65096	200	-	-

Tabelle 33.

## Anglesit.

Fraunh. Linie	$n_a$	$n_\beta$	$n_\gamma$	Temp.	Fundort	Beobachter
<i>C</i>	1,86984	1,87502	1,88630	200	Monte Ponì	Arzruni <sup>3)</sup>
-	1,86907	1,87435	1,88535	50	-	-
-	1,86873	1,87394	1,88465	75	-	-
-	1,86812	1,87346	1,88389	100	-	-

1) A. Offret, Bull. soc. fr. min. 1890, 13, 405—697. Ref. diese Ztschr. 1893, 21, 295.

2) Arzruni, diese Zeitschr. 1877, 1, 171—177.

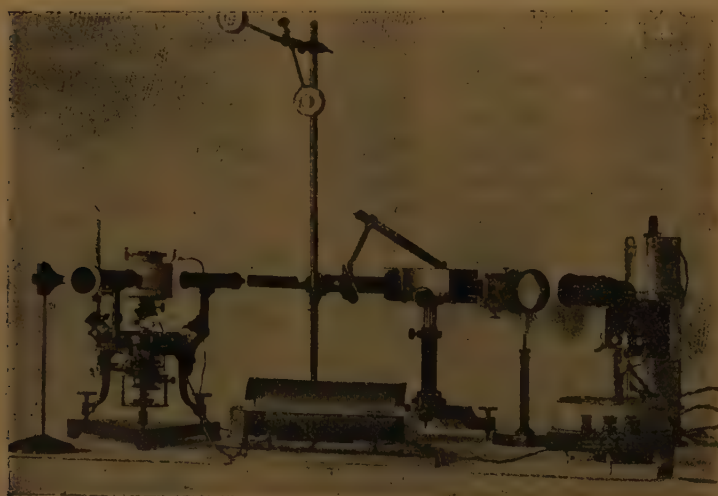
3) Arzruni, diese Zeitschr. 1877, 1, 182—184.

Fraunh. Linie	$n_\alpha$	$n_\beta$	$n_\gamma$	Temp.	Fundort	Beobachter
<i>C</i>	1,86668	1,87219	1,88212	1500	Monte Poni	Arzruni
-	1,86527	1,87088	1,88008	200	-	-
<i>D</i>	1,87709	1,88226	1,89365	20	-	-
-	1,87636	1,88166	1,89281	50	-	-
-	1,87598	1,88124	1,89244	75	-	-
-	1,87529	1,88080	1,89134	100	-	-
-	1,87390	1,87954	1,88953	150	-	-
-	1,87260	1,87833	1,88754	200	-	-
<i>F</i>	1,89549	1,90097	1,91263	20	-	-
-	1,89487	1,90025	1,91178	50	-	-
-	1,89445	1,89993	1,91107	75	-	-
-	1,89379	1,89956	1,91044	100	-	-
-	1,89255	1,89837	1,90867	150	-	-
-	1,89124	1,89716	1,90658	200	-	-

### Eigene Untersuchungen.

Ich habe für alle vier Sulfate die Brechungsexponenten im Temperaturintervall  $-50^\circ$  bis  $+550^\circ$ , also in einem Intervall von  $600^\circ$ , und zwar für die Linien *B*, *D*<sub>2</sub>, *F*, *G* bestimmt. Sie stellen das Verhältnis der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten des Lichtes in Luft und im Krystall bei derselben Temperatur dar. Streng genommen können diese Brechungsindices nicht als miteinander vergleichbare Größen betrachtet werden. Da es sich jedoch hier um einen Vergleich der vier Mineralien handelt, ist es nicht notwendig, die Brechungsexponenten auf die Lichtgeschwindigkeit in Luft von  $20^\circ$  zu beziehen. Es handelt sich im Grenzfall um Differenzen von zwei Stellen in der vierten Decimale. Die Apparatur zeigt Fig. 16.

Fig. 16.

Goniometer mit  
elektrischer Heizvorrichtung.Mono-  
chromator.Galvano-  
meter.

## Änderung der Brechungsexponenten mit der Temperatur.

Tabelle 34<sup>1)</sup>.

## Anhydrit.

Prisma (120):(1 $\bar{2}$ 0) ergab:  $n_\alpha$ .

Fraunh. Linie	$t =$	20°	40°	205°	300°	398°	508°
	—53°; —50°; —47°; —45°2)						
<i>B</i>	4,5668	4,5666	4,5663	4,5660	4,5655	4,5648	4,5645
<i>D<sub>2</sub></i>	4,5698	4,5696	4,5694	4,5692	4,5685	4,5679	4,5674
<i>F</i>	4,5753	4,5750	4,5748	4,5745	4,5740	4,5733	4,5726
<i>G</i>	4,5796	4,5793	4,5793	4,5794	4,5787	4,5780	4,5775
Dispers. <i>G—B</i>	0,0128	0,0127	0,0130	0,0134	0,0132	0,0132	0,0130

Tabelle 35a<sup>1)</sup>.Prisma (102):(10 $\bar{2}$ ) ergab:  $n_\beta$ .

Fraunh. Linie	$t =$	20°	40°	206°	298°	403°	508°
	—57°; —55°; —53°; —51°						
<i>B</i>	4,5728	4,5726	4,5721	4,5714	4,5711	4,5704	4,5695
<i>D<sub>2</sub></i>	4,5760	4,5757	4,5754	4,5750	4,5744	4,5737	4,5728
<i>F</i>	4,5814	4,5815	4,5810	4,5805	4,5799	4,5793	4,5785
<i>G</i>	4,5865	4,5860	4,5855	4,5850	4,5845	4,5839	4,5832
Dispers. <i>G—B</i>	0,0137	0,0134	0,0134	0,0136	0,0134	0,0135	0,0137

Tabelle 35b.

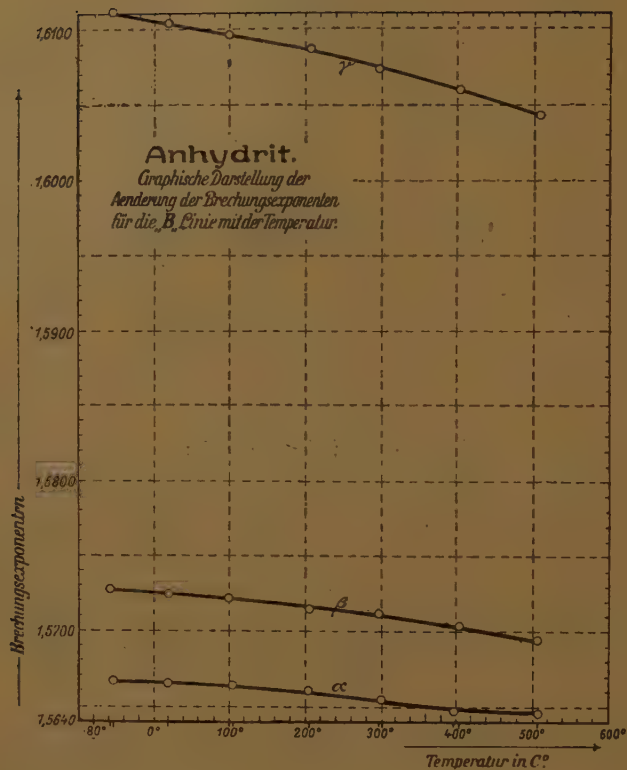
Prisma (012):(01 $\bar{2}$ ) ergab:  $n_\beta$ .

Fraunh. Linie	$t =$	20°	44°	208°	323°	400°	500°
	—58°; —55°; —52°; —50°						
<i>B</i>	4,5727	4,5724	4,5720	4,5717	4,5710	4,5702	4,5695
<i>D<sub>2</sub></i>	4,5761	4,5737	4,5754	4,5749	4,5741	4,5735	4,5728
<i>F</i>	4,5819	4,5814	4,5810	4,5806	4,5800	4,5794	4,5785
<i>G</i>	4,5862	4,5860	4,5857	4,5851	4,5849	4,5842	4,5835
Dispers. <i>G—B</i>	0,0135	0,0136	0,0137	0,0134	0,0139	0,0140	0,0140

4) Die Zahlen dienen für die Aufzeichnung der Curven.

2) Bei den Kälteversuchen ließ sich die Temperatur nicht längere Zeit constant halten. Die für  $t$  angegebenen vier Zahlen beziehen sich jeweils auf die vier Fraunhofer'schen Linien.

Fig. 17.

Tabelle 36a<sup>1)</sup>.Prisma (102) : (102̄) ergab:  $n_{\gamma}$ .

Fraunb. Linie	$t =$ —57°; —55°; —53°; —51°	20°	100°	206°	298°	403°	508°
B	1,6113	1,6104	1,6097	1,6085	1,6074	1,6060	1,6044
D <sub>2</sub>	1,6144	1,6139	1,6133	1,6125	1,6110	1,6096	1,6079
F	1,6209	1,6200	1,6193	1,6184	1,6171	1,6158	1,6142
G	1,6261	1,6250	1,6244	1,6234	1,6223	1,6209	1,6193
Dispers. $\alpha - B$	0,0148	0,0146	0,0147	0,0149	0,0149	0,0149	0,0149

1) Die Zahlen dienen für die Aufzeichnung der Curven.



Fig. 19.

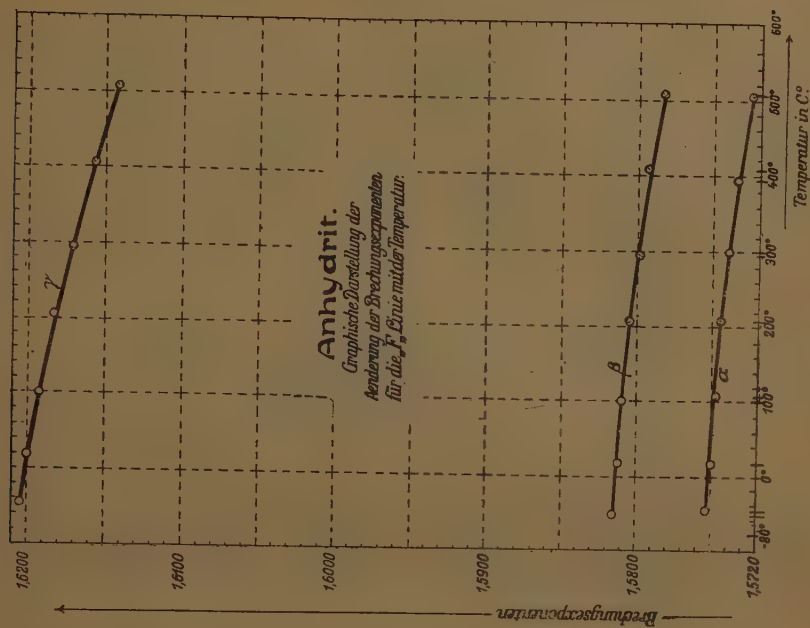


Fig. 18.

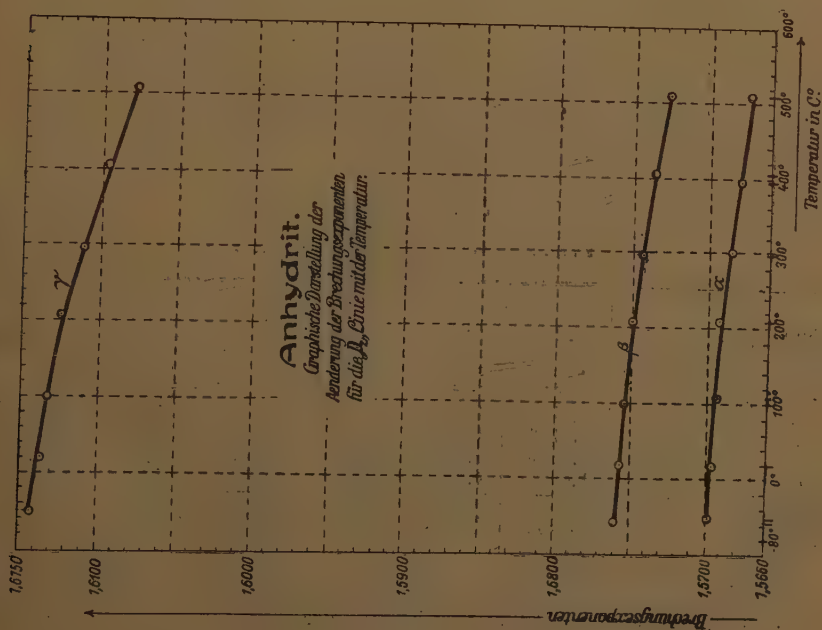
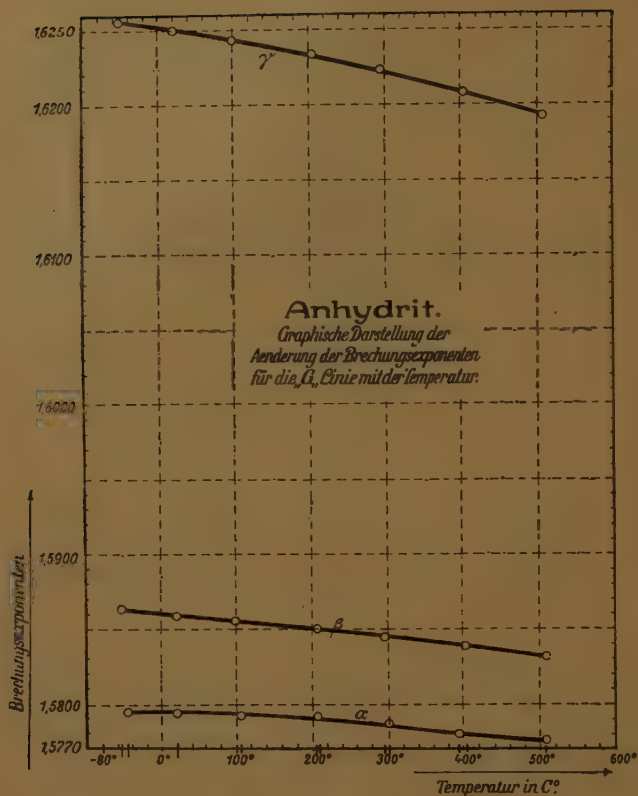


Fig. 20.

Tabelle 36 b<sup>1)</sup>.Prisma (042):(042) ergab:  $n_{\gamma}$ .

Fraunh. Linie	$\lambda =$ —580; —550; —520; —500	20°	110°	208°	323°	400°	500°
B	4,6409	4,6402	4,6096	4,6088	4,6074	4,6060	4,6044
D <sub>2</sub>	4,6447	4,6438	4,6132	4,6124	4,6108	4,6096	4,6080
F	4,6210	4,6200	4,6193	4,6186	4,6171	4,6159	4,6144
G	4,6258	4,6252	4,6245	4,6236	4,6225	4,6212	4,6197
Dispers. $G-B$	0,0149	0,0150	0,0149	0,0148	0,0151	0,0152	0,0153

1) Die Zahlen dienen für die Aufzeichnung der Curven.

Tabelle 36 c.

Prisma (120): (1 $\bar{2}$ 0) ergab:  $n_{\gamma}$ .

Fraunh. Linie	$t =$						
	—530; —500; —470; —450	200	1030	2050	3000	3980	5080
<i>B</i>	1,6107	1,6100	1,6094	1,6087	1,6073	1,6056	1,6044
<i>D<sub>2</sub></i>	1,6145	1,6135	1,6130	1,6124	1,6107	1,6093	1,6077
<i>F</i>	1,6205	1,6196	1,6191	1,6184	1,6169	1,6153	1,6138
<i>G</i>	1,6255	1,6247	1,6242	1,6235	1,6222	1,6205	1,6190
Dispers. <i>G—B</i>	0,0148	0,0147	0,0148	0,0148	0,0149	0,0149	0,0146

Tabelle 37<sup>1)</sup>.

Cölestin.

Prisma (605): (6 $\bar{0}$ 5) ergab:  $n_{\alpha}$ .

Fraunh. Linie	$t =$						
	—550; —520; —480; —470	200	1030	2030	3040	4030	5300
<i>B</i>	1,6192	1,6180	1,6169	1,6153	1,6138	1,6119	1,6098
<i>D<sub>2</sub></i>	1,6225	1,6216	1,6202	1,6188	1,6171	1,6153	1,6133
<i>F</i>	1,6283	1,6275	1,6261	1,6248	1,6231	1,6215	1,6193
<i>G</i>	1,6330	1,6323	1,6311	1,6297	1,6280	1,6265	1,6243
Dispers. <i>G—B</i>	0,0138	0,0143	0,0142	0,0144	0,0142	0,0146	0,0145

Tabelle 38<sup>1)</sup>.Prisma (605): (6 $\bar{0}$ 5) ergab:  $n_{\beta}$ .

Fraunh. Linie	$t =$						
	—550; —520; —480; —470	200	1030	2030	3040	4030	5300
<i>B</i>	1,6208	1,6198	1,6188	1,6174	1,6160	1,6143	1,6124
<i>D<sub>2</sub></i>	1,6240	1,6232	1,6221	1,6209	1,6193	1,6179	1,6159
<i>F</i>	1,6302	1,6292	1,6282	1,6269	1,6255	1,6240	1,6222
<i>G</i>	1,6349	1,6343	1,6332	1,6320	1,6306	1,6291	1,6272
Dispers. <i>G—B</i>	0,0141	0,0145	0,0144	0,0146	0,0146	0,0148	0,0148

Tabelle 39<sup>1)</sup>.Prisma (032): (0 $\bar{3}$ 2) ergab:  $n_{\gamma}$ .

Fraunh. Linie	$t =$						
	—570; —550; —520; —500	200	1000	2000	3000	4000	5500
<i>B</i>	1,6280	1,6269	1,6259	1,6244	1,6222	1,6200	1,6167
<i>D<sub>2</sub></i>	1,6316	1,6304	1,6295	1,6282	1,6259	1,6236	1,6203
<i>F</i>	1,6377	1,6365	1,6357	1,6342	1,6321	1,6298	1,6265
<i>G</i>	1,6428	1,6416	1,6406	1,6394	1,6372	1,6350	1,6321
Dispers. <i>G—B</i>	0,0148	0,0147	0,0147	0,0150	0,0150	0,0150	0,0154

1) Die Zahlen dienen für die Aufzeichnung der Curven.

Fig. 21.

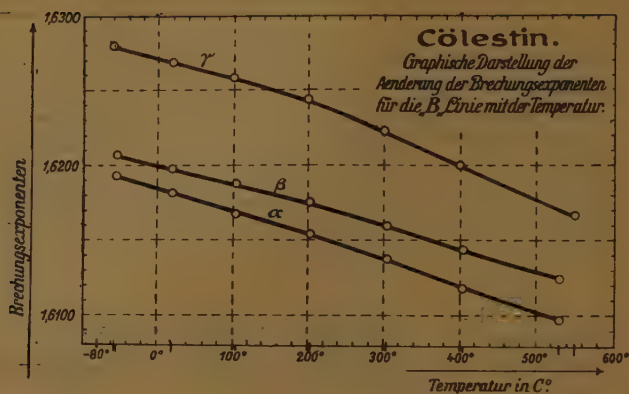


Fig. 22.

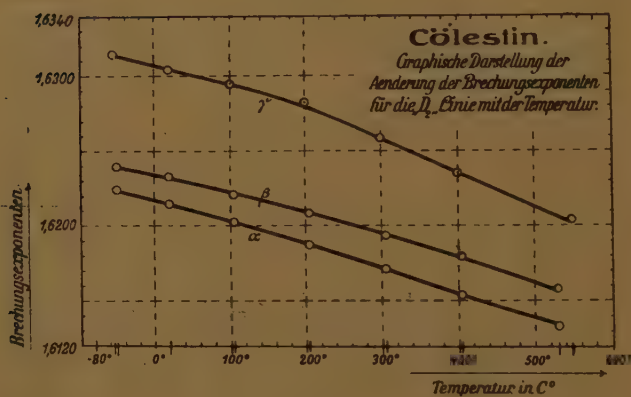


Fig. 23.

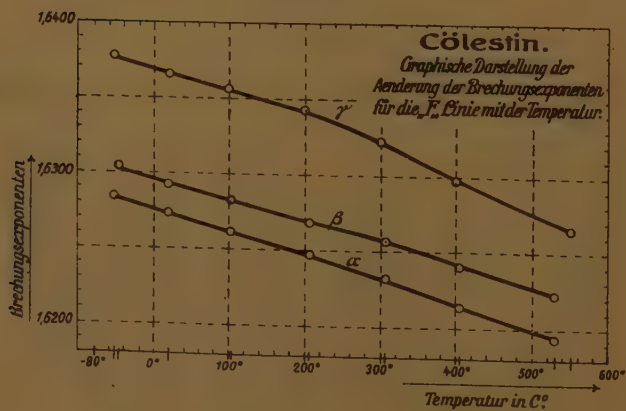
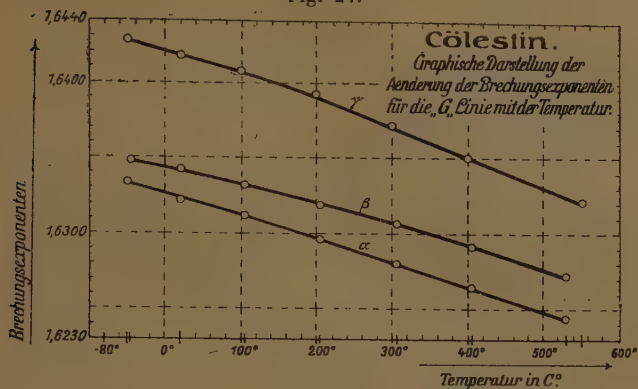




Fig. 24.

Tabelle 40 a<sup>1)</sup>.**Baryt.**Prisma (250) : (250) ergab:  $n_{\alpha}$ .

Fraunh. Linie	$t =$ -560; -530; -500; -490	200	1000	2280	3400	4430	5700
<i>B</i>	1,6334	1,6324	1,6312	1,6286	1,6270	1,6249	1,6215
<i>D<sub>2</sub></i>	1,6369	1,6360	1,6348	1,6323	1,6306	1,6285	1,6252
<i>F</i>	1,6435	1,6425	1,6412	1,6387	1,6371	1,6350	1,6318
<i>G</i>	1,6489	1,6478	1,6465	1,6441	1,6425	1,6405	1,6374
Dispers. <i>G-B</i>	0,0155	0,0154	0,0153	0,0155	0,0155	0,0156	0,0159

Tabelle 40 b.

Prisma (530) : (530) ergab:  $n_{\alpha}$ .

Fraunh. Linie	$t =$ -520; -500; -480; -470	200	1000	2000	3000	4000	5500
<i>B</i>	1,6335	1,6323	1,6314	1,6293	1,6273	1,6249	1,6220
<i>D<sub>2</sub></i>	1,6372	1,6362	1,6350	1,6330	1,6309	1,6289	1,6257
<i>F</i>	1,6435	1,6424	1,6414	1,6395	1,6373	1,6352	1,6325
<i>G</i>	1,6489	1,6476	1,6468	1,6449	1,6427	1,6409	1,6378
Dispers. <i>G-B</i>	0,0154	0,0153	0,0154	0,0156	0,0154	0,0160	0,0158

Tabelle 41<sup>1)</sup>.Prisma (530) : (530) ergab:  $n_{\beta}$ .

Fraunh. Linie	$t =$ -520; -500; -480; -470	200	1000	2000	3000	4000	5500
<i>B</i>	1,6347	1,6335	1,6327	1,6309	1,6290	1,6270	1,6247
<i>D<sub>2</sub></i>	1,6383	1,6374	1,6364	1,6347	1,6329	1,6310	1,6283
<i>F</i>	1,6447	1,6437	1,6429	1,6409	1,6394	1,6375	1,6351
<i>G</i>	1,6502	1,6490	1,6483	1,6469	1,6448	1,6432	1,6407
Dispers. <i>G-B</i>	0,0155	0,0155	0,0156	0,0160	0,0158	0,0162	0,0160

1) Die Zahlen dienen für die Aufzeichnung der Curven.

Tabelle 42<sup>1)</sup>.Prisma (250):(250) ergab:  $n_{\gamma}$ .

Fraunh. Linie	$t =$	200	400	2280	3400	4480	5700
	-560; -580; -500; -490						
$B$	1,6456	1,6443	1,6427	1,6394	1,6374	1,6347	1,6306
$D_2$	1,6496	1,6480	1,6464	1,6432	1,6411	1,6385	1,6345
$F$	1,6560	1,6549	1,6531	1,6500	1,6479	1,6454	1,6412
$G$	1,6618	1,6604	1,6588	1,6556	1,6535	1,6510	1,6469
Dispers. $G-B$	0,0162	0,0164	0,0164	0,0162	0,0161	0,0163	0,0163

Fig. 25.

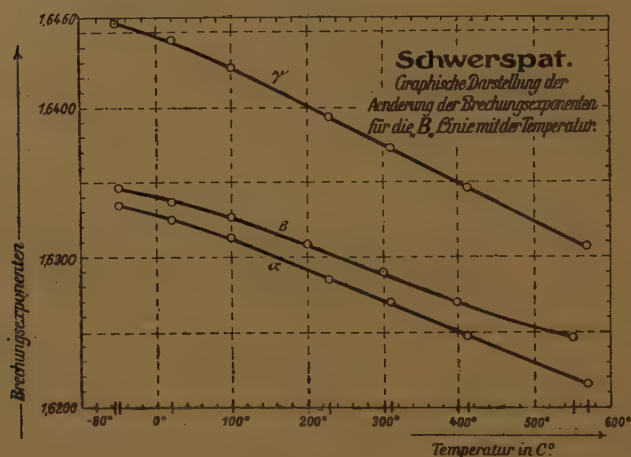
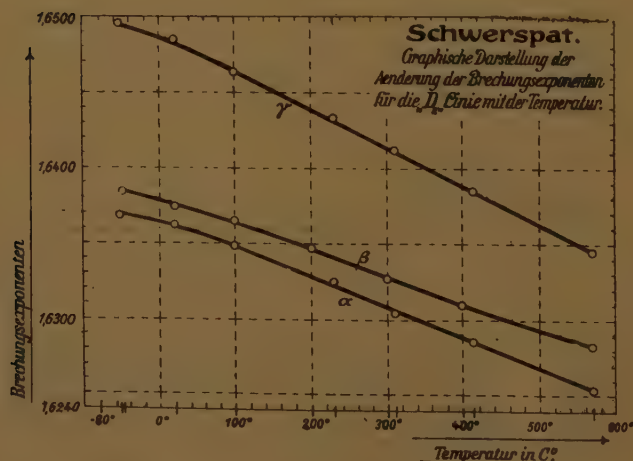


Fig. 26.



1) Die Zahlen dienen für die Aufzeichnung der Curven.

Fig. 27.

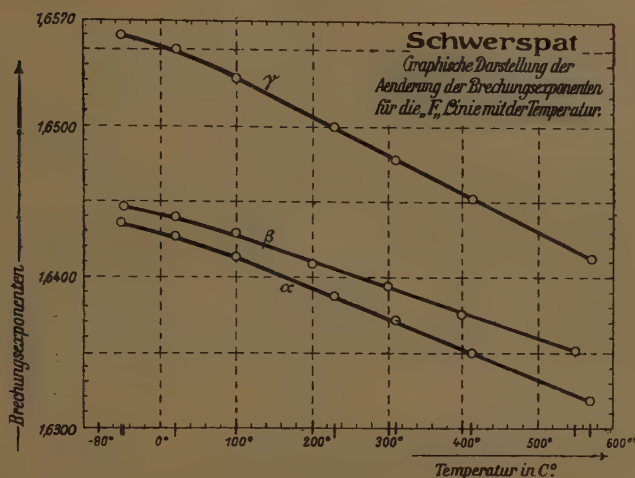
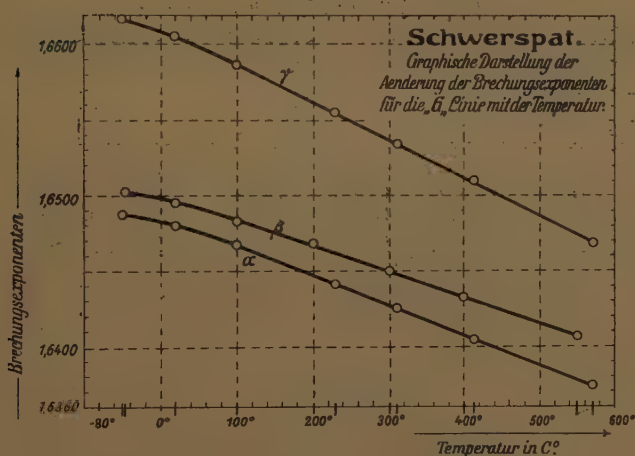


Fig. 28.

Tabelle 43a<sup>1)</sup>.

Anglesit.

Prisma (270):(270) ergab:  $n_\alpha$ .

Fraunh. Linie	$t =$ —560; —530; —500; —480	200	1040	2080	3000	4010	5140
B	1,8687	1,8673	1,8650	1,8620	1,8588	1,8555	1,8524
D <sub>2</sub>	1,8790	1,8773	1,8750	1,8719	1,8690	1,8659	1,8624
F	1,8973	1,8959	1,8939	1,8909	1,8879	1,8853	1,8820
G	1,9135	1,9120	1,9104	1,9073	1,9048	1,9024	1,8995
Dispers. G—B	0,0448	0,0447	0,0454	0,0453	0,0460	0,0469	0,0471

4) Die Zahlen dienen für die Aufzeichnung der Curven.

Tabelle 43 b.

Prisma (503): (503) ergab  $n_\alpha$ .

Fraunh. Linie	$t =$ —570; —550; —530; —510	200	4070	2200	3070	3850	5500
$B$	4,8690	4,8675	4,8654	4,8646	4,8594	4,8563	4,8508
$D_2$	4,8793	4,8777	4,8752	4,8747	4,8694	4,8666	4,8614
$F$	4,8976	4,8962	4,8938	4,8904	4,8879	4,8854	4,8804
$G$	4,9439	4,9427	4,9402	4,9073	4,9045	4,9024	4,8976
Dispers. $G-B$	0,0449	0,0452	0,0454	0,0457	0,0454	0,0464	0,0468

Tabelle 44<sup>1)</sup>.Prisma (503): (503) ergab:  $n_\beta$ .

Fraunh. Linie	$t =$ —570; —550; —530; —510	200	4070	2200	3070	3850	5500
$B$	4,8744	4,8727	4,8706	4,8680	4,8656	4,8638	4,8594
$D_2$	4,8846	4,8827	4,8807	4,8784	4,8764	4,8740	4,8699
$F$	4,9037	4,9016	4,8995	4,8974	4,8954	4,8934	4,8896
$G$	4,9499	4,9482	4,9460	4,9440	4,9424	4,9406	4,9074
Dispers. $G-B$	0,0455	0,0455	0,0454	0,0460	0,0465	0,0468	0,0480

Tabelle 45<sup>1)</sup>.Prisma (270): (270) ergab:  $n_\gamma$ .

Fraunh. Linie	$t =$ —560; —430; —500; —480	200	4040	2080	3000	4040	5140
$B$	4,8864	4,8837	4,8807	4,8765	4,8725	4,8684	4,8644
$D_2$	4,8964	4,8940	4,8909	4,8869	4,8829	4,8793	4,8750
$F$	4,9450	4,9432	4,9402	4,9063	4,9026	4,8990	4,8947
$G$	4,9822	4,9298	4,9273	4,9234	4,9200	4,9167	4,9129
Dispers. $G-B$	0,0461	0,0461	0,0466	0,0469	0,0475	0,0483	0,0488

1) Die Zahlen dienen zur Aufzeichnung der Curven.



Fig. 29.

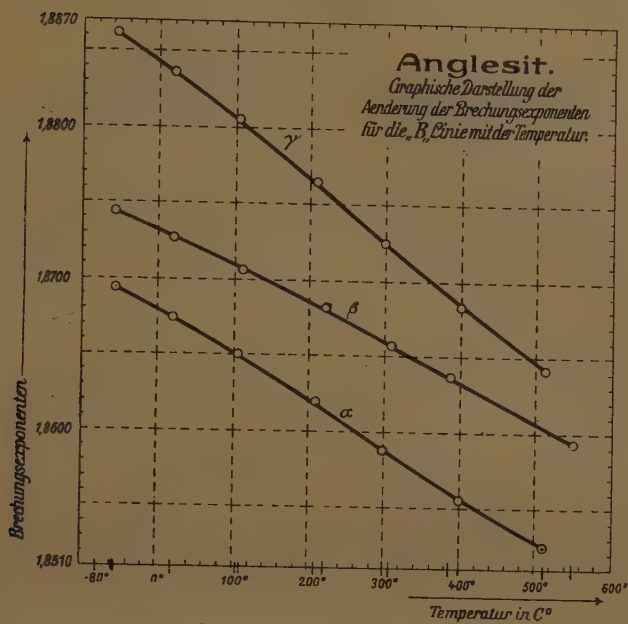


Fig. 30.

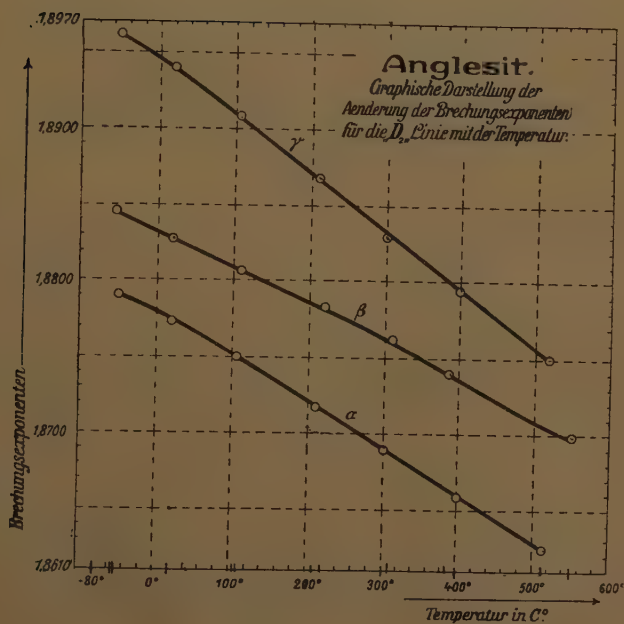


Fig. 34:

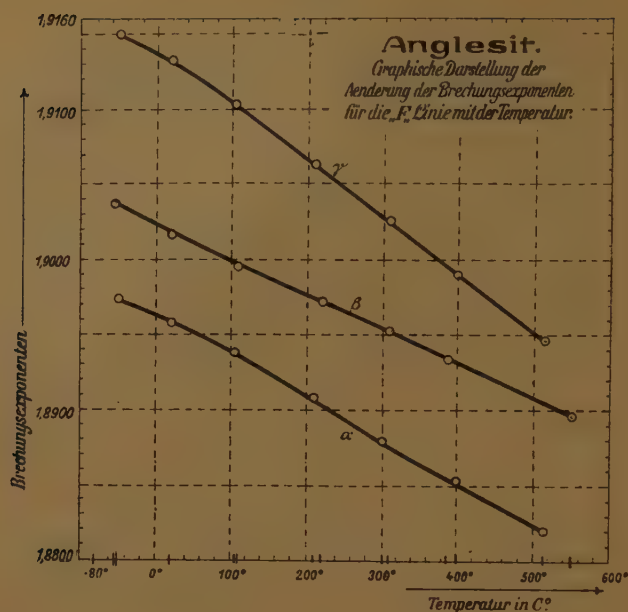
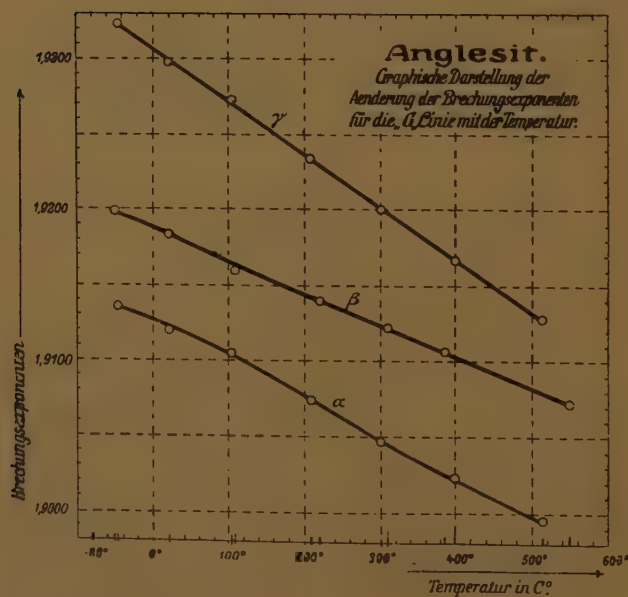


Fig. 32.



## Änderung der Doppelbrechung mit der Temperatur.

## Anhydrit.

Tabelle 46.

 $\gamma - \alpha$ .

Fraunh. Linie	$t =$	200	4050	2050	3000	3980	5080
	—530; —500; —470; —450						
<i>B</i>	0,0439	0,0434	0,0434	0,0427	0,0418	0,0408	0,0399
<i>D<sub>2</sub></i>	0,0447	0,0439	0,0436	0,0432	0,0422	0,0414	0,0403
<i>F</i>	0,0452	0,0446	0,0443	0,0439	0,0429	0,0425	0,0412
<i>G</i>	0,0459	0,0454	0,0449	0,0444	0,0435	0,0429	0,0415

Tabelle 47.

 $\gamma - \beta$ .

Fraunh. Linie	$t =$	200	4000	2060	2980	4030	5080
	—570; —550; —530; —510						
<i>B</i>	0,0385	0,0378	0,0376	0,0374	0,0363	0,0356	0,0349
<i>D<sub>2</sub></i>	0,0384	0,0382	0,0379	0,0375	0,0366	0,0359	0,0354
<i>F</i>	0,0395	0,0388	0,0383	0,0379	0,0372	0,0365	0,0357
<i>G</i>	0,0396	0,0390	0,0389	0,0384	0,0378	0,0370	0,0364

Tabelle 48.

 $\beta - \alpha$ .

Fraunh. Linie	$t =$	200	4000	2060	3000	4000	5080
	—570; —550; —530; —510						
<i>B</i>	0,0060	0,0060	0,0058	0,0054	0,0056	0,0056	0,0050
<i>D<sub>2</sub></i>	0,0062	0,0059	0,0060	0,0058	0,0059	0,0058	0,0054
<i>F</i>	0,0066	0,0062	0,0062	0,0060	0,0059	0,0060	0,0059
<i>G</i>	0,0069	0,0067	0,0063	0,0059	0,0058	0,0059	0,0057

## Cölestin.

Tabelle 49.

 $\gamma - \alpha$ .

Fraunh. Linie	$t =$	200	4000	2000	3000	4000	5300
	—570; —550; —520; —500						
<i>B</i>	0,0090	0,0089	0,0094	0,0094	0,0084	0,0084	0,0073
<i>D<sub>2</sub></i>	0,0093	0,0089	0,0093	0,0094	0,0083	0,0083	0,0074
<i>F</i>	0,0093	0,0094	0,0096	0,0094	0,0090	0,0083	0,0076
<i>G</i>	0,0095	0,0096	0,0098	0,0097	0,0092	0,0085	0,0084

Tabelle 50.

 $\gamma - \beta$ .

Fraunh. Linie	$t =$	200	4000	2000	3000	4000	5500
	—570; —550; —520; —500						
<i>B</i>	0,0072	0,0074	0,0072	0,0070	0,0062	0,0057	0,0047
<i>D<sub>2</sub></i>	0,0076	0,0072	0,0074	0,0073	0,0066	0,0057	0,0048
<i>F</i>	0,0075	0,0073	0,0075	0,0073	0,0066	0,0058	0,0046
<i>G</i>	0,0079	0,0073	0,0077	0,0074	0,0066	0,0059	0,0048

Tabelle 51.  $\beta - \alpha$ .

Fraunh. Linie	$t =$ —55°; —52°; —48°; —47°	20°	40°	203°	304°	403°	580°
<i>B</i>	0,0046	0,0048	0,0049	0,0024	0,0022	0,0024	0,0026
<i>D<sub>2</sub></i>	0,0045	0,0046	0,0049	0,0024	0,0022	0,0026	0,0026
<i>F</i>	0,0046	0,0047	0,0024	0,0024	0,0024	0,0025	0,0029
<i>G</i>	0,0019	0,0020	0,0024	0,0023	0,0026	0,0026	0,0029

## Schwerspat.

Tabelle 52.  $\gamma - \alpha$ .

Fraunh. Linie	$t =$ —56°; —53°; —50°; —49°	20°	40°	228°	310°	443°	570°
<i>B</i>	0,0122	0,0149	0,0145	0,0408	0,0404	0,0098	0,0094
<i>D<sub>2</sub></i>	0,0124	0,0120	0,0146	0,0409	0,0405	0,0400	0,0093
<i>F</i>	0,0125	0,0124	0,0119	0,0413	0,0408	0,0404	0,0094
<i>G</i>	0,0129	0,0126	0,0123	0,0416	0,0410	0,0405	0,0095

Tabelle 53.  $\gamma - \beta$ .

Fraunh. Linie	$t =$ —56°; —53°; —50°; —49°	20°	40°	228°	310°	443°	570°
<i>B</i>	0,0408	0,0408	0,0400	0,0090	0,0086	0,0079	0,0062
<i>D<sub>2</sub></i>	0,0413	0,0406	0,0400	0,0090	0,0084	0,0077	0,0066
<i>F</i>	0,0413	0,0412	0,0402	0,0095	0,0087	0,0078	0,0064
<i>G</i>	0,0416	0,0414	0,0405	0,0092	0,0089	0,0080	0,0065

Tabelle 54.  $\beta - \alpha$ .

Fraunh. Linie	$t =$ —52°; —50°; —48°; —47°	20°	40°	200°	300°	400°	550°
<i>B</i>	0,0042	0,0042	0,0043	0,0046	0,0017	0,0021	0,0027
<i>D<sub>2</sub></i>	0,0044	0,0042	0,0044	0,0047	0,0020	0,0024	0,0026
<i>F</i>	0,0042	0,0043	0,0045	0,0044	0,0024	0,0023	0,0026
<i>G</i>	0,0043	0,0044	0,0045	0,0020	0,0024	0,0023	0,0029

## Anglesit.

Tabelle 55.  $\gamma - \alpha$ .

Fraunh. Linie	$t =$ —56°; —53°; —50°; —48°	20°	40°	208°	300°	404°	510°
<i>B</i>	0,0468	0,0464	0,0457	0,0445	0,0437	0,0429	0,0417
<i>D<sub>2</sub></i>	0,0471	0,0467	0,0459	0,0450	0,0439	0,0434	0,0426
<i>F</i>	0,0477	0,0473	0,0463	0,0454	0,0447	0,0437	0,0427
<i>G</i>	0,0487	0,0478	0,0469	0,0461	0,0452	0,0443	0,0434



Tabelle 56.

 $\gamma - \beta$ .

Fraunh. Linie	$t =$	200	1040	2080	3000	4040	5440
	$-560; -530;$ $-500; -480$						
<i>B</i>	0,0417	0,0410	0,0400	0,0082	0,0067	0,0054	0,0038
<i>D<sub>2</sub></i>	0,0415	0,0413	0,0404	0,0085	0,0067	0,0057	0,0042
<i>F</i>	0,0413	0,0416	0,0406	0,0089	0,0073	0,0060	0,0047
<i>G</i>	0,0413	0,0416	0,0412	0,0092	0,0078	0,0065	0,0048

Tabelle 57.

 $\beta - \alpha$ .

Fraunh. Linie	$t =$	200	1070	2200	3070	3850	5500
	$-570; -540;$ $-510; -500$						
<i>B</i>	0,0057	0,0054	0,0055	0,0064	0,0065	0,0075	0,0086
<i>D<sub>2</sub></i>	0,0056	0,0054	0,0055	0,0064	0,0070	0,0074	0,0088
<i>F</i>	0,0064	0,0057	0,0057	0,0067	0,0072	0,0080	0,0092
<i>G</i>	0,0064	0,0062	0,0058	0,0067	0,0076	0,0082	0,0098

Änderung der Dispersion ( $G - B$ ) der Brechungsexponenten  
mit der Temperatur.

Tabelle 58a.

Dispersion  $G - B$  für die Temperatur 20°.

$G - B$	Anhydrit	Cölestin	Baryt	Anglesit
$-\alpha$	0,0427	0,0443	0,0453	0,0449
$-\beta$	0,0434	0,0445	0,0455	0,0455
$-\gamma$	0,0446	0,0447	0,0461	0,0464

Tabelle 58b.

$-B$	Temp.	Anhydrit	Temp.	Cölestin	Temp.	Baryt	Temp.	Anglesit
$-\alpha$	5080	0,0430	5300	0,0445	5500	0,0458	5500	0,0469
$-\beta$	508	0,0437	530	0,0448	550	0,0460	550	0,0478
$-\gamma$	508	0,0449	550	0,0454	570	0,0463	544	0,0488

Aus all diesen Beobachtungen folgt zunächst, daß die Brechungsexponenten des Anhydrits, Cölestins, Baryts und Anglesits von  $-500$  bis  $+5500$  mit steigender Temperatur für alle Linien des Spectrums abnehmen. Diese Abnahme ist, wie am einfachsten aus den zugehörigen Curven (Fig. 17—32) hervorgeht, keine ganz gleichmäßige. Die Abweichung von der Geraden wurde für die  $\gamma$ -Curve am stärksten gefunden. Bezüglich des Anglesits sei noch bemerkt, daß die  $\beta$ -Curve für eine Linie zwischen  $D_2$  und  $F$  geradlinig verlaufen wird. Es findet nämlich von  $D_2$  zu  $F$  ein Wechsel der Curvenöffnung statt.

Die Curven für die Änderung der Brechungsexponenten mit der Temperatur zeigen bei Cölestin, Baryt und Anglesit einen gleichsinnigen Verlauf. Bei steigender Temperatur nähert sich bei ihnen die  $\gamma$ -Curve mehr und mehr den Curven für  $\alpha$  und  $\beta$ . Bei Anglesit ist diese Annäherung besonders kräftig. Die Curven für  $\alpha$  und  $\beta$  divergieren etwas in Richtung steigender Temperatur;  $\beta - \alpha$  wird also größer.

Bei Anhydrit weist die  $\gamma$ -Curve gleichfalls einen beträchtlichen Abfall auf. Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Curven nähern sich aber mit wachsender Temperatur;  $\beta - \alpha$  wird also kleiner.

Mit wachsender Temperatur nimmt die Dispersion  $G - B$  der Brechungsexponenten beim Anhydrit, wenn auch in sehr geringem Maße, zu.

Auch bei Cölestin und Baryt läßt sich eine solch schwache Zunahme der Dispersion feststellen. Stark hingegen ist sie bei Anglesit. Arzruni<sup>1)</sup> konnte bei Cölestin und Baryt bis 200° keine Dispersionszunahme feststellen.

### 3. Winkel der optischen Axen bei gewöhnlicher Temperatur.

#### Ergebnisse früherer Autoren.

Tabelle 59. Anhydrit.

Lichtart	$2E_a$	$2V_a$	$2V_a$ ber.	Fundort	Beobachter
<i>B</i>	—	43°44,5'	43°20'	Staßfurt	Mühlheims <sup>2)</sup>
<i>C</i>	—	43 24	43 27,5	—	—
<i>D</i>	—	43 44	43 44,5	—	—
<i>E</i>	—	44 4	44 8	—	—
<i>b<sub>25</sub></i>	—	—	44 15	—	—
<i>F</i>	—	44 26	44 24	—	—
<i>Na</i>	—	43 49	—	Hallein	Danker <sup>3)</sup>
<i>Li</i>	70°53'	—	—	Berchtesgaden	Zimányi <sup>4)</sup>
rotes Glas	71 28	—	—	—	—
<i>Na</i>	71 39	—	—	—	—
<i>Li</i>	72 6	—	—	—	—

Tabelle 60. Cölestin.

Lichtart	$2E_a$	$2V_a$	$2V_a$ ber.	Fundort	Beobachter
<i>Li</i>	87° 2'	—	—	Erie-See	Arzruni <sup>5)</sup>
<i>Na</i>	88 38	—	—	—	—
<i>Li</i>	89 55½	—	—	—	—

1) Arzruni, diese Zeitschr. 1877, **1**, 489—490.

2) Mühlheims, diese Zeitschr. 1888, **14**, 228.

3) Danker, Neues Jahrb. f. Min. 1886, Beil.-Bd. **4**, 274. Ref. diese Zeitschr. 1887, **12**, 472.

4) Zimányi, diese Zeitschr. 1894, **22**, 344.

5) Arzruni, diese Zeitschr. 1877, **1**, 482.

Tabelle 61. Schwerspat.

Lichtart	$2E_a$	$2V_a$	$2V_a$ ber.	Fundort	Beobachter
$a$	—	—	$35^{\circ}57,5'$	—	Heußer <sup>1)</sup>
$B$	—	$36^{\circ}4,5'$	$35^{\circ}57'$	Cornwall	Mülheims <sup>2)</sup>
$C$	—	$36^{\circ}42'$	$36^{\circ}0'$	—	—
$D$	—	$36^{\circ}48'$	$36^{\circ}35,8'$	—	—
$E$	—	$37^{\circ}23'$	$37^{\circ}17,5'$	—	—
$b_{37}$	—	—	$37^{\circ}24'$	—	—
$F$	—	$38^{\circ}7'$	$37^{\circ}55'$	—	—
$C$	$62^{\circ}34'$	—	—	—	Groth <sup>3)</sup>
$D$	$63^{\circ}42'$	—	$37^{\circ}28'$	—	—
$E$	$64^{\circ}40'$	—	—	—	—

Tabelle 62. Anglesit.

Lichtart	$2E_a$	$2V_a$	$2V_a$ ber.	Fundort	Beobachter
$Na$	—	$75^{\circ}24'$	$68^{\circ}0'$	Monte Ponì	Arzruni <sup>4)</sup>

## Eigene Untersuchungen.

Als Material diente beim Anhydrit ein Spaltstück nach dem Querpinakoid {100}.

Für die Bestimmung des Winkels der optischen Axen beim Cölestin und Baryt habe ich Platten  $\perp$  zur ersten Mittellinie angeschliffen.

Da die Axen beim Anglesit nicht aus dem Querpinakoid in Luft austreten, wurden von mir ein Querdoma ungefähr  $\perp$  zu einer optischen Axe und das Querpinakoid angeschliffen. Zur Bestimmung des Winkels der optischen Axen verwendete ich die Methode der Autocollimation. — Die Plattennormale  $n_1$  des Querdomas bildete mit der optischen Axe  $o_1$  einen Winkel  $\delta = 6^{\circ}34,0'$  (für die  $D_2$ -Linie) (siehe Fig. 33). Der Winkel zwischen den Plattennormalen  $n_1$  und  $n_2$  des Domas und des Querpinakoids betrug  $\varepsilon = 37^{\circ}42,0'$ . Ersichtlich konnte die Bestimmung des Winkels  $2\delta'$  auf zwei Arten geschehen, sodaß ich eine Controlle für das Resultat besaß. Erstens nämlich bestimmte ich  $\delta'$  als Neigung der Plattennormale  $n_2$  des Quer-

Fig. 33.



1) Heußer, Pogg. Ann. 1852, 87, 454.

2) Mülheims, diese Zeitschr. 1888, 14, 227.

3) Groth, Chem. Kryst. 1908, II, 389.

4) Arzruni, diese Zeitschr. 1877, 1, 186.

pinakoids mit der auf dem angeschliffenen Querdoma austretenden optischen Axe  $o_1$ ; zweitens habe ich den Winkel  $\varepsilon$  zwischen beiden Plattennormalen und den Winkel  $\delta$ , welchen die Plattennormale des Querdomas  $s$  und die optische Axe  $o_1$  miteinander bilden, benutzt.

Axenwinkel  $2E_a$  für Anhydrit, Cölestin und Schwerspat und Winkel  $2\delta'$  für Anglesit.

Tabelle 63.

Fraunh. Linie	Anhydrit	Cölestin	Schwerspat	Anglesit	
<i>a</i>	70° 36'	85° 28'	64° 9'	64° 36'	64° 36'
<i>B</i>	70 46	85 44	64 25	64 46	64 46
<i>C</i>	70 57	86 7	64 48	61 58	64 58
$\alpha$	71 9	86 39	62 42	62 6	62 8
<i>D</i> <sub>2</sub>	71 27	87 28	63 40	62 22	62 46
<i>b</i> <sub>2</sub>	72 9	89 25	63 44	62 36	62 38
( <i>c</i> )	72 24	90 2	64 6	62 40	62 38
<i>F</i>	72 32	90 18	64 16	62 40	62 38
( <i>d</i> )	72 48	91 10	64 37	62 40	62 38
<i>G</i>	73 18	93 4	65 40	62 32	62 28
Dispers.	2° 42'	7° 36'	4° 34'	0° 56'	0° 52'

Fig. 34.

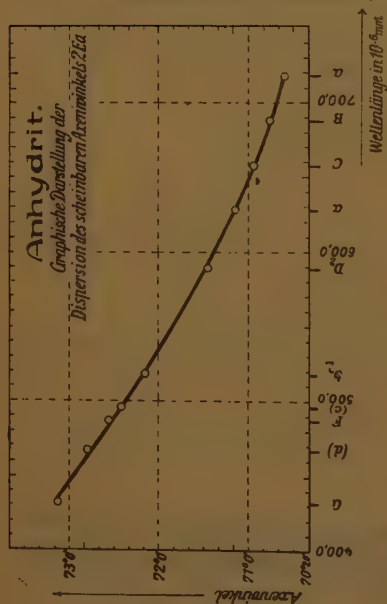


Fig. 35.

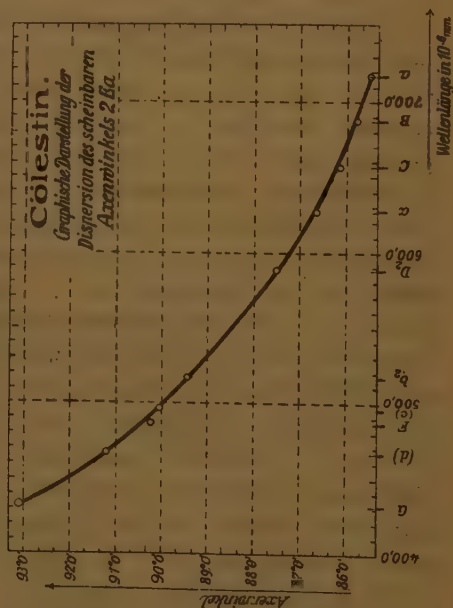




Fig. 36.

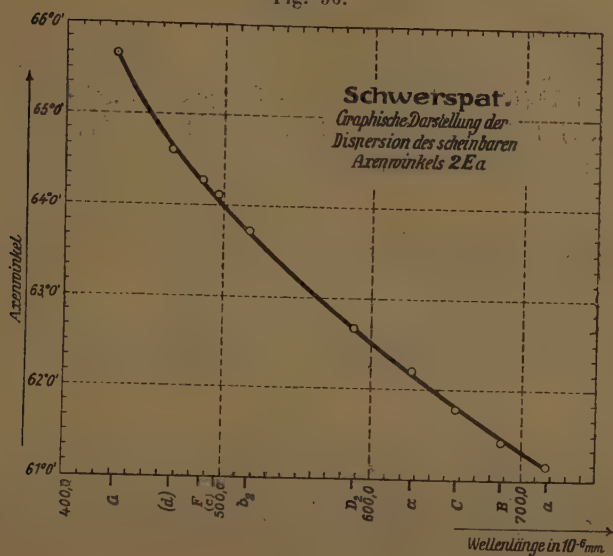
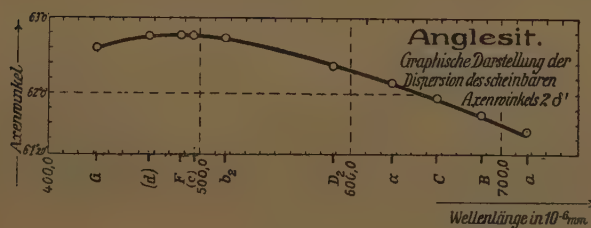


Fig. 37.



Daraus berechnet sich der wirkliche Axenwinkel  $2V_a$  mit Hilfe des mittleren Brechungsindex  $\beta$ .

Wirklicher Axenwinkel  $2V_a$ .

Tabelle 64.

Fraunh. Linie	Anhydrit	Cölestin	Baryt	Anglesit	
$\alpha$	43° 8'	49° 34'	36° 46'	68° 8'	68° 2'
$B$	43 13	49 40	36 26	68 14	68 6
$C$	43 18	49 50	36 37	68 24	68 15
$\alpha$	43 23	50 4	36 49	68 26	68 20
$D_2$	43 34	50 25	37 2	68 35	68 29
$b$	43 48	51 14	37 34	68 45	68 39
$(e)$	43 53	51 29	37 44	68 48	68 42
$F$	43 57	51 36	37 45	68 49	68 43
$(d)$	44 3	51 57	37 54	68 50	68 44
$G$	44 13	52 44	38 23	68 48	68 42
Dispers.	4° 5'	3° 10'	2° 7'	0° 40'	0° 40'

Anhydrit, Cölestin und Baryt haben also, wie auch aus den Figuren 34, 35 und 36 hervorgeht, eine ziemlich große Dispersion des Axenwinkels  $2E_a$ , insbesondere im Violetten. Cölestin steht mit einer Dispersion von  $7^{\circ}36'$  an der Spitze. — Ein ganz abweichendes Verhalten von diesen drei Sulfaten zeigt Anglesit. Die Dispersion von  $2\delta'$  wächst ungefähr bis zur (c)-Linie; von dieser Linie an nimmt sie ab (Fig. 37).

#### 4. Änderung des Winkels der optischen Axen mit der Temperatur.

##### Frühere Ergebnisse.

Tabelle 65. Cölestin.

Lichtart	Temp.	$2E_a$	$2V_a$	$2V_a$ ber.	Fundort	Beobachter
Na	20 <sup>0</sup>	89°13'	51°12'	54°45'	Erie-See	Arzruni <sup>1)</sup>
-	50	91 52	52 23,5	54 0	-	-
-	74	93 37	53 31	55 45	-	-
-	100	95 44	54 49	56 0	-	-
-	150	100 28	56 23	58 45	-	-
-	200	105 26	58 35	60 15	-	-

Tabelle 66.

##### Schwerspat.

Lichtart	Temp.	$2E_a$	$2V_a$	$2V_a$ ber.	Fundort	Beobachter
rot	44 <sup>0</sup>	63°45'	—	—	Frizington	Ugo Panichi <sup>2)</sup>
-	48	67 23	—	—	Cumberland	-
-	98	74 48	—	—	-	-
-	170	76 38	—	—	-	-
violett	44	64 0,5	—	—	-	-
-	25	65 18	—	—	-	-
-	70	69 56	—	—	-	-
-	123	74 0,6	—	—	-	-
-	182	78 34	—	—	-	-
Na	20	64 1	37°28'	34°0	Duffon	Arzruni <sup>3)</sup>
-	50	66 5	38 43	35	-	-
-	75	67 12	39 28	36	-	-
-	100	68 34	40 45	35	-	-
-	154	72 31	42 6	38	-	-
-	200	—	44 48	41	-	-
-	205	77 46	—	—	-	-

1) Arzruni, diese Zeitschr. 1877, 1, 180—184.

2) Ugo Panichi, Mem. R. Accad. d. Lincei, Cl. di sc. fis., mat. et nat. 4906, (5) 6, 86—74. Ref. diese Zeitschr. 4908, 44, 618.

3) Arzruni, diese Zeitschr. 1877, 1, 176—177.

Tabelle 67.

## Anglesit.

Lichtart	Temp.	$2V_a$	$2V_a$ ber.	Fundort	Beobachter
<i>Na</i>	200	75° 24'	68° 0'	Monte Ponì	Arzruni <sup>1)</sup>
-	50	77 40	69 30	-	-
-	75	79 37	70 0	-	-
-	100	82 44	72 0	-	-
-	150	85 43	73 30	-	-
-	200	89 47	77 0	-	-

## Eigene Untersuchungen.

Die Erhitzung der Axenwinkelpräparate wurde von mir in einem von F. Rinne angegebenen elektrischen Erhitzungsapparat vorgenommen. Die Apparatur zeigt die Fig. 38. Die Temperatur wurde ebenfalls wieder thermo-  
elektrisch gemessen.

Fig. 38.

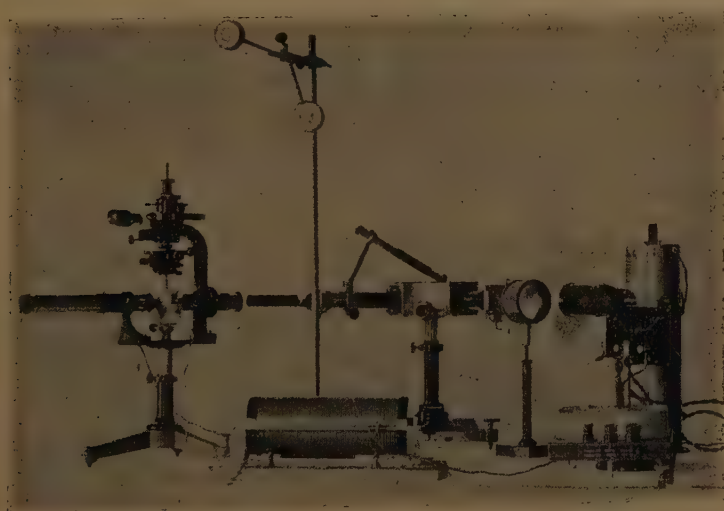
Axenwinkelapparat mit  
elektr. Erhitzungsvorrichtung.Mono-  
chromator.Galvano-  
meter.Axenwinkel  $2E_a$ .

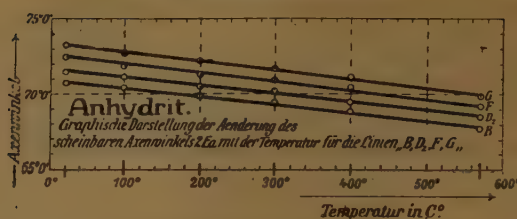
Tabelle 68.

## Anhydrit.

Fraunh. Linie	$t=200$	1000	2000	3000	4000	5700	Gesamt- abnahme	Durchschnittl. Abnahme auf 1000
<i>B</i>	70° 46'	70° 27'	69° 54'	69° 31'	68° 59'	67° 44'	3° 2'	0° 33'
<i>D<sub>2</sub></i>	74 27	74 5	70 31	70 40	69 30	68 30	2 57	0 32
<i>F</i>	72 32	74 57	74 25	70 56	70 24	69 14	3 48	0 36
<i>G</i>	73 43	72 49	72 47	71 40	71 3	69 54	3 24	0 37
Dispers.	2° 32'	2° 22'	2° 23'	2° 9'	2° 4'	2° 10'	0° 22'	0° 4'

1) Arzruni, diese Zeitschr. 1877, 1, 486.

Fig. 39.

Tabelle 69. **Cölestin.**

Fraunh. Linie	$t = 200$	1000	2150	3000	Gesamt- zunahme	Durchschnittliche Zunahme auf 1000
B	850 44'	960 28'	1130 4'	1250 56'	400 12'	140 21'
D <sub>2</sub>	87 28	98 26	115 54	130 26	42 58	15 20
F	90 18	101 42	119 41	135 16	44 58	16 4
G	93 4	104 36	123 18	140 1	46 57	16 46
Dispers.	70 20'	80 8'	100 14'	140 5'	60 45'	20 25'

Tabelle 70. **Schwerspat.**

Fraunh. Linie	$t = 200$	1150	1950	3000	4000	5200	Gesamt- zunahme	Durchschnittl. Zunahme auf 1000
B	610 25'	710 4'	790 50'	920 38'	1050 43'	1240 56'	630 31'	120 42'
D <sub>2</sub>	62 40	72 29	81 2	93 53	117 14	126 36	63 56	12 47
F	64 16	74 12	82 55	95 44	109 9	129 17	65 4	13 0
G	65 40	75 26	84 0	96 56	110 47	130 54	65 14	13 3
Dispers.	40 15'	40 25'	40 10'	40 18'	50 4'	50 58'	10 43'	00 21'

Winkel 2 δ'.

Tabelle 71. **Anglesit<sup>1)</sup>.**

Fraunh. Linie	$t = 200$	1100	1970	200	1100	1970	Gesamt- zunahme	Durchschnittl. Zunahme auf 1000
B	610 42'	750 56'	940 46'	610 42'	750 44'	940 56'	300 39'	170 19'
D <sub>2</sub>	61 52	76 42	92 34	61 50	76 20	92 40	30 46	17 23
F	62 10	77 26	93 2	62 14	77 10	93 22	31 0	17 31
G	62 4	77 24	93 20	62 4	77 4	93 42	31 27	17 46
Dispers.	00 52'	10 28'	10 34'	00 52'	10 20'	10 46'	00 48'	00 27'

1) Das Anglesitpräparat zersprang bei 3000. Es fehlte mir das Material dazu, ein neues zu schleifen; der allgemeine Sinn ist aus den beobachteten Daten zu erkennen.



Fig. 40.

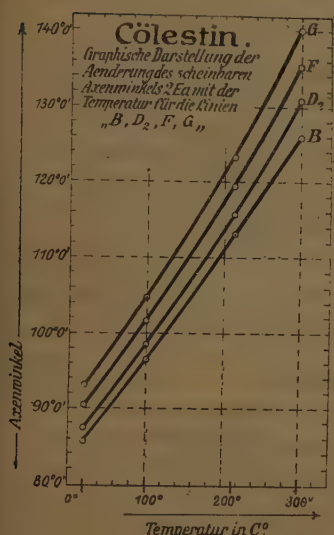
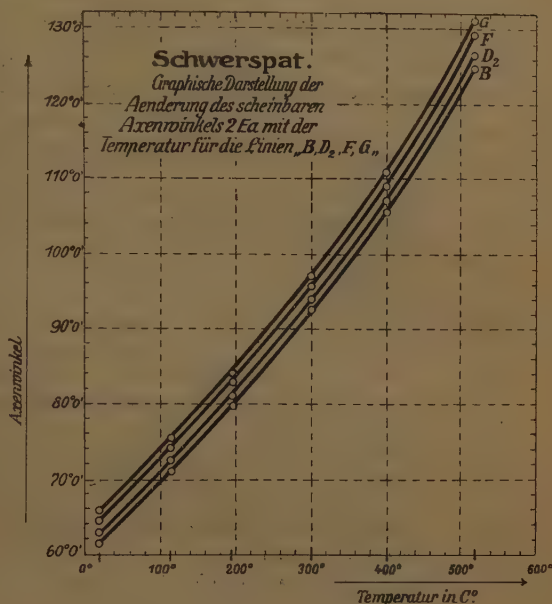


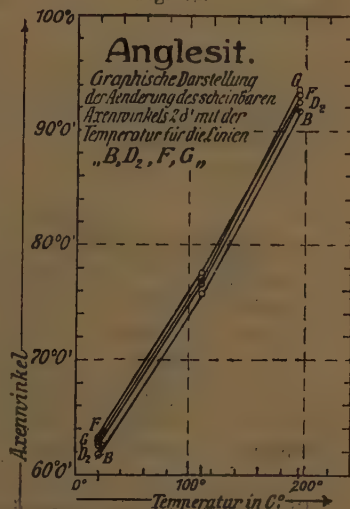
Fig. 41.



Der Axenwinkel  $2E_a$  für Cölestin und Baryt und  $2\delta'$  für Anglesit nimmt hiernach mit steigender Temperatur stark zu. Am meisten wächst der Winkel vom Anglesit; es folgen Cölestin und Baryt. Auch die Dispersion wächst mit steigender Temperatur für diese Mineralien. Es sei besonders auf die stattliche Dispersionszahl von  $14.05'$  bei dem auf  $300^\circ$  erhitzten Cölestin hingewiesen, und ferner auf die Umkehr der Dispersionsverhältnisse bei Anglesit. Bei gewöhnlicher Temperatur ist  $F' > G > D_2 > B$ ; bei  $200^\circ$   $G > F' > D_2 > B$ . Bei ungefähr  $450^\circ$  liegt der Umkehrpunkt der Verhältnisse.

Im Gegensatz zu diesen drei Sulfaten steht der Anhydrit. Sein optischer Axenwinkel wird mit zunehmender Temperatur ein wenig kleiner; ebenfalls verringert sich seine Dispersion der optischen Axen um die erste Mittellinie.

Fig. 42.



Änderung des wirklichen Winkels der optischen Axen  $2V_a$   
mit der Temperatur  
(berechnet aus  $2E_a$  bzw.  $2\delta'$  und  $\beta$ ).

Tabelle 72.

Anhydrit.

Fraunh. Linie	$t = 200$	4000	2000	3000	4000	5700	Gesamt- abnahme	Durchschnittl. Abnahme auf 1000
<i>B</i>	430 13'	430 3'	420 45'	420 33'	420 16'	410 36'	1037'	00 18'
<i>D<sub>2</sub></i>	43 31'	43 13'	43 0	42 49'	42 28'	41 57'	4 34'	0 47'
<i>F'</i>	43 57'	43 37'	43 24'	43 6'	42 49'	42 12'	4 45'	0 49'
<i>G</i>	44 13'	43 58'	43 44'	43 22'	43 3'	42 26'	1 47'	0 49'
Dispers.	10 0'	00 55'	00 56'	00 49'	00 47'	00 50'	00 10'	00 1'

Tabelle 73.

Cölestin.

Fraunh. Linie	$t = 200$	1000	2450	3000	Gesamt- zunahme	Durchschnittl. Zunahme auf 1000
<i>B</i>	490 40'	540 52'	620 6'	660 54'	170 14'	60 9'
<i>D<sub>2</sub></i>	50 25'	55 39'	63 4'	68 12'	17 47'	6 24'
<i>F'</i>	51 36'	56 53'	64 13'	69 24'	17 45'	6 20'
<i>G</i>	52 44'	57 57'	65 16'	70 23'	17 39'	6 18'
Dispers.	30 4'	30 5'	30 10'	30 29'	00 25'	00 9'

Tabelle 74.

Schwerspat.

Fraunh. Linie	$t = 200$	1150	1950	3000	4000	5200	Gesamt- zunahme	Durchschnittl. Zunahme auf 1000
<i>B</i>	360 26'	410 41'	460 20'	520 43'	580 41'	660 9'	220 43'	50 56'
<i>D<sub>2</sub></i>	37 2	42 22'	46 30'	53 10'	59 9'	66 31'	29 20'	5 34'
<i>F'</i>	37 45'	43 5'	47 35'	53 47'	59 41'	67 5'	29 20'	5 52'
<i>G</i>	38 23'	43 34'	47 37'	54 9'	60 7'	67 18'	28 55'	5 47'
Dispers.	10 57'	10 53'	10 37'	10 26'	10 26'	10 9'	00 48'	00 9'

Tabelle 75.

Anglesit.

Fraunh. Linie	$t = 200$	1100	1970	Gesamt- zunahme	Durchschnittliche Zunahme auf 1000
<i>B</i>	680 7'	750 40'	840 26'	160 19'	90 13'
<i>D<sub>2</sub></i>	68 28'	76 2	84 36'	16 8'	9 7'
<i>F'</i>	68 42'	76 26'	84 50'	16 8'	9 7'
<i>G</i>	68 42'	76 24'	84 54'	16 42'	9 9'
Dispers.	00 35'	00 44'	00 38'	00 7'	00 4'

Die Dispersion des optischen Axenwinkels  $2V_a$  wächst mit steigender Temperatur beim Cölestin; sie nimmt ab bei den übrigen Mineralien.

### III. Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit ist der Versuch gemacht, die Gruppe der rhombischen Sulfate: Anhydrit, Cölestin, Baryt und Anglesit möglichst vollständig zu untersuchen in bezug auf die Änderung der Angulardimensionen in dem Temperaturintervall  $-60^{\circ}$  bis ca.  $500^{\circ}$ , ferner in bezug auf ihre optischen Verhältnisse bei gewöhnlicher Temperatur und auf die Änderung der optischen Werte bei steigender Wärme.

1. Anhydrit weicht, wie bekannt, in seinen Angulardimensionen und damit auch im Axenverhältnis wesentlich von den Sulfaten des *Sr*, *Ba* und *Pb* ab.

	(110):(1 $\bar{1}$ 0)	(101):(1 $\bar{0}$ 1)	(011):(0 $\bar{1}$ 1)	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Anhydrit	83°32,7'	96°30'	90° 2,7'	0,89325	1	1,00080
Cölestin	75 50	117 21,3	104 0,3	0,77895	1	1,28005
Baryt	78 22,5	116 21,2	105 26,2	0,81520	1	1,31359
Anglesit	76 16,5	117 19,3	104 24,5	0,78516	1	1,28939

An allen vier Sulfaten wurden die Änderungen geschliffener Krystallformen bei einer Temperatur steigend von  $-60^{\circ}$  bis über  $500^{\circ}$  studiert. Die gewonnenen Curven für die Änderung der Neigungswinkel mit der Temperatur zeigen charakteristische Krümmungen (Fig. 4—11).

Im Axenverhältnis drückt sich die Änderung folgendermaßen aus:

Anhydrit:  $a:b:c = 0,8911:1:0,9996$  bei  $-64^{\circ}$  wird zu  $0,8996:1:1,0025$  bei  $+500^{\circ}$ .

Cölestin:  $a:b:c = 0,7785:1:1,2821$  bei  $-62^{\circ}$  wird zu  $0,7794:1:1,2780$  bei  $550^{\circ}$ .

Baryt:  $a:b:c = 0,8161:1:1,3121$  bei  $-60^{\circ}$  wird zu  $0,8124:1:1,3047$  bei  $570^{\circ}$ .

Anglesit:  $a:b:c = 0,7852:1:1,2891$  bei  $-62^{\circ}$  wird zu  $0,7894:1:1,2870$  bei  $514^{\circ}$ .

Gesamtänderung<sup>1)</sup>.

	Temperaturintervall:		
Bei Anhydrit	$a + 0,0085$	$c + 0,0029$	$-64^{\circ} + 500^{\circ}$
- Cölestin	$a + 0,0009$	$c - 0,0044$	$-62^{\circ} + 550^{\circ}$
- Baryt	$a - 0,0037$	$c - 0,0074$	$-60^{\circ} + 570^{\circ}$
- Anglesit	$a + 0,0042$	$c - 0,0021$	$-62^{\circ} + 514^{\circ}$

2. In bezug auf die Stammformen erhält man folgende Zahlen für den Winkel (110):(1 $\bar{1}$ 0) beim Anhydrit:  $83^{\circ}23,4'$  bei  $-64^{\circ}$ ,  $83^{\circ}56,8'$  bei  $500^{\circ}$ ; beim Cölestin:  $75^{\circ}48,0'$  bei  $-62^{\circ}$ ,  $75^{\circ}52,0'$  bei  $550^{\circ}$  und beim Anglesit:

1) Bei etwaigen Doppelwerten wurde das Mittel genommen.

$76^{\circ}16,8'$  bei  $-62^{\circ}$ ,  $76^{\circ}34,6'$  bei  $544^{\circ}$ ; beim Baryt fällt die Neigung (110):(110) von  $78^{\circ}26,2'$  bei der Temperatur  $-60^{\circ}$  auf  $78^{\circ}44,0'$  bei  $570^{\circ}$ .

Gesamtänderung: bei Anhydrit  $+0^{\circ}33,4'$ , Cölestin  $+0^{\circ}4,0'$ , Anglesit  $+0^{\circ}17,8'$ , Baryt  $-0^{\circ}15,2'$ .

Man erkennt, daß auch innerhalb der Cölestin-Baryt-Anglesitgruppe kein gleichsinniger Verlauf der Winkeländerung von (110):(110) statthat.

Der Winkel (101):(101) sinkt in den oben angegebenen Temperaturintervallen beim Anhydrit von  $96^{\circ}35,2'$  auf  $96^{\circ}42,0'$ , beim Cölestin von  $447^{\circ}28,0'$  auf  $447^{\circ}44,6'$ , beim Baryt von  $446^{\circ}44,4'$  auf  $446^{\circ}7,8'$  und beim Anglesit von  $447^{\circ}18,2'$  auf  $446^{\circ}57,2'$ .

Gesamtänderung: bei Anhydrit  $-0^{\circ}23,2'$ , Cölestin  $-0^{\circ}43,4'$ , Baryt  $-0^{\circ}6,6'$ , Anglesit  $-0^{\circ}24,0'$ .

Der Längsdomenwinkel (011):(011) nimmt bei den Mineralien Cölestin, Baryt und Anglesit ab, und zwar in den entsprechenden Temperaturintervallen zeigt Cölestin eine Abnahme von  $404^{\circ}5,6'$  auf  $403^{\circ}55,0'$ , Baryt von  $405^{\circ}22,6'$  auf  $405^{\circ}0,4'$  und Anglesit von  $404^{\circ}23,8'$  auf  $404^{\circ}18,4'$ . Beim Anhydrit nimmt (011):(011) zu von  $89^{\circ}58,6'$  auf  $90^{\circ}8,8'$ .

Gesamtänderung: bei Anhydrit  $+0^{\circ}40,2'$ , bei Cölestin  $-0^{\circ}40,6'$ , bei Baryt  $-0^{\circ}22,2'$ , bei Anglesit  $-0^{\circ}5,4'$ .

3. Es wurden für Anhydrit, Cölestin, Baryt und Anglesit die Brechungsverhältnisse bei gewöhnlicher Temperatur eingehend bestimmt.

(Siehe die Ergebnisse auf S. 59.)

Die Dispersion  $G-a$  ist beim Anhydrit, Cölestin und Baryt ähnlich ( $G-a$  für  $\gamma$  beim Anhydrit 0,0158, beim Cölestin 0,0159 und beim Baryt 0,0170; entsprechend für  $\beta$ : 0,0144, 0,0154, 0,0165 und für  $\alpha$ : 0,0135, 0,0150, 0,0163).

Beim Anglesit hingegen ist die Dispersion  $G-a$  bedeutend größer ( $G-a$  für  $\gamma$ : 0,0490, für  $\beta$ : 0,0475 und für  $\alpha$ : 0,0471).

Die Doppelbrechung  $\gamma-\alpha$  und  $\gamma-\beta$  wird bei allen vier Sulfaten mit abnehmender Wellenlänge größer, während  $\beta-\alpha$  fast gleich bleibt. So ist bei:

Anhydrit	$\gamma-\alpha$	für $a$	0,0430	für $G$	0,0452
Cölestin	$\gamma-\alpha$	- $a$	0,0087	- $G$	0,0096
Baryt	$\gamma-\alpha$	- $a$	0,0119	- $G$	0,0126
Anglesit	$\gamma-\alpha$	- $a$	0,0164	- $G$	0,0178
Anhydrit	$\gamma-\beta$	für $a$	0,0375	für $G$	0,0392
Cölestin	$\gamma-\beta$	- $a$	0,0069	- $G$	0,0077
Baryt	$\gamma-\beta$	- $a$	0,0108	- $G$	0,0113
Anglesit	$\gamma-\beta$	- $a$	0,0108	- $G$	0,0123



## Ergebnisse.

Fraunh. Linie		Anhydrit	Cölestin	Baryt	Anglesit
<i>a</i>	$\alpha$	4,5663	4,6172	4,6348	4,8655
	$\beta$	4,5747	4,6190	4,6329	4,8708
	$\gamma$	4,6093	4,6259	4,6437	4,8816
<i>B</i>	$\alpha$	4,5667	4,6180	4,6326	4,8682
	$\beta$	4,5725	4,6198	4,6337	4,8734
	$\gamma$	4,6403	4,6266	4,6446	4,8842
<i>C</i>	$\alpha$	4,5677	4,6189	4,6336	4,8707
	$\beta$	4,5731	4,6207	4,6346	4,8761
	$\gamma$	4,6412	4,6279	4,6456	4,8869
<i>a</i>	$\alpha$	4,6585	4,6198	4,6347	4,8737
	$\beta$	4,5742	4,6217	4,6357	4,8790
	$\gamma$	4,6421	4,6289	4,6467	4,8898
<i>D<sub>2</sub></i>	$\alpha$	4,5697	4,6215	4,6363	4,8781
	$\beta$	4,5755	4,6232	4,6373	4,8832
	$\gamma$	4,6437	4,6305	4,6484	4,8947
<i>b<sub>2</sub></i>	$\alpha$	4,5732	4,6254	4,6404	4,8895
	$\beta$	4,5789	4,6270	4,6417	4,8949
	$\gamma$	4,6476	4,6343	4,6527	4,9065
<i>(c)</i>	$\alpha$	4,5746	4,6269	4,6420	4,8943
	$\beta$	4,5805	4,6285	4,6432	4,8996
	$\gamma$	4,6490	4,6360	4,6542	4,9115
<i>F</i>	$\alpha$	4,5752	4,6273	4,6427	4,8965
	$\beta$	4,5811	4,6292	4,6440	4,9020
	$\gamma$	4,6498	4,6367	4,6551	4,9137
<i>(d)</i>	$\alpha$	4,5768	4,6290	4,6445	4,9017
	$\beta$	4,5825	4,6308	4,6458	4,9071
	$\gamma$	4,6215	4,6383	4,6569	4,9191
<i>G</i>	$\alpha$	4,5798	4,6322	4,6481	4,9128
	$\beta$	4,5858	4,6341	4,6494	4,9183
	$\gamma$	4,6250	4,6448	4,6607	4,9306

Anhydrit  $\beta - \alpha$  für *a* 0,0054 für *G* 0,0060Cölestin  $\beta - \alpha$  - *a* 0,0048 - *G* 0,0049Baryt  $\beta - \alpha$  - *a* 0,0042 - *G* 0,0043Anglesit  $\beta - \alpha$  - *a* 0,0053 - *G* 0,0055

4. Die Änderung der Brechungsexponenten mit der Temperatur wurde bei allen vier Sulfaten eingehend festgestellt. Es nehmen die Brechungsexponenten bei den vier genannten Mineralien mit steigender Temperatur für alle Linien ab, z. B. für die *D<sub>2</sub>*-Linie wie folgt:

## Anhydrit.

 $\alpha$  von 4,5698 für  $-50^\circ$  auf 4,5674 für  $508^\circ$  $\beta$  - 4,5760 -  $-55^\circ$  - 4,5728 -  $508^\circ$  $\gamma$  - 4,6444 -  $-55^\circ$  - 4,6079 -  $508^\circ$ 

## Cölestin.

 $\alpha$  von 4,6225 für  $-52^\circ$  auf 4,6133 für  $530^\circ$  $\beta$  - 4,6240 -  $-52^\circ$  - 4,6159 -  $530^\circ$  $\gamma$  - 4,6316 -  $-55^\circ$  - 4,6203 -  $550^\circ$

## Baryt.

$\alpha$	von 1,6369	für $-53^\circ$	auf 1,6252	für $570^\circ$
$\beta$	- 1,6383	- $-50^\circ$	- 1,6283	- $550^\circ$
$\gamma$	- 1,6496	- $-53^\circ$	- 1,6345	- $570^\circ$

## Anglesit.

$\alpha$	von 1,8790	für $-53^\circ$	auf 1,8624	für $544^\circ$
$\beta$	- 1,8846	- $-53^\circ$	- 1,8699	- $550^\circ$
$\gamma$	- 1,8961	- $-53^\circ$	- 1,8750	- $544^\circ$

Die Doppelbrechung  $\gamma-\alpha$  und  $\gamma-\beta$  nimmt bei den vier Sulfaten mit steigender Temperatur ab, und zwar fällt der Wert  $\gamma-\alpha$ , z. B. für  $D_2$ , bei:

Anhydrit	von 0,0447	für $-50^\circ$	auf 0,0403	für $508^\circ$
Cölestin	- 0,0093	- $-55^\circ$	- 0,0074	- $530^\circ$
Baryt	- 0,0124	- $-53^\circ$	- 0,0093	- $570^\circ$
Anglesit	- 0,0171	- $-53^\circ$	- 0,0126	- $544^\circ$

$\gamma-\beta$  nimmt ab bei:

Anhydrit	von 0,0384	für $-55^\circ$	auf 0,0351	für $508^\circ$
Cölestin	- 0,0076	- $-55^\circ$	- 0,0048	- $550^\circ$
Baryt	- 0,0113	- $-53^\circ$	- 0,0066	- $570^\circ$
Anglesit	- 0,0115	- $-53^\circ$	- 0,0042	- $544^\circ$

Während aber die Doppelbrechung  $\beta-\alpha$  beim Anhydrit für  $D_2$  von 0,0062 bei  $-55^\circ$  auf 0,0054 bei  $508^\circ$  herabsinkt, zeigen die übrigen Sulfate eine Zunahme in der Hinsicht, und zwar nimmt  $\beta-\alpha$  für Cölestin von 0,0015 bei der Temperatur  $-52^\circ$  auf 0,0026 bei  $530^\circ$  zu. Beim Baryt steigt die Doppelbrechung für  $\beta-\alpha$  von 0,0011 für  $-50^\circ$  auf 0,0026 für  $550^\circ$  und beim Anglesit von 0,0056 für  $-54^\circ$  auf 0,0088 für  $550^\circ$ .

Die Dispersion  $G-B$  nimmt bei den Mineralien Anhydrit, Cölestin und Baryt wenig zu, jedoch verhältnismäßig viel beim Anglesit. So gelten z. B. für  $\beta$  folgende Daten:

Anhydrit	$G-B$ 0,0134	bei $20^\circ$ , $G-B$ 0,0137	bei $508^\circ$
Cölestin	$G-B$ 0,0145	bei $20^\circ$ , $G-B$ 0,0148	bei $530^\circ$
Baryt	$G-B$ 0,0155	bei $20^\circ$ , $G-B$ 0,0160	bei $550^\circ$
Anglesit	$G-B$ 0,0455	bei $20^\circ$ , $G-B$ 0,0478	bei $550^\circ$

5. Der Winkel der optischen Axen  $2E_a$  wurde für Anhydrit, Cölestin, Baryt und  $2\delta'$  für Anglesit bei gewöhnlicher Temperatur für die Fraunhofer'schen Linien  $a-G$  festgestellt. Die Dispersion  $G-a$  beträgt für:

Anhydrit	$2^{\circ}42'$ ( $G = 73^{\circ}18'$ ; $a = 70^{\circ}36'$ )
Cölestin	$7^{\circ}36'$ ( $G = 93^{\circ}4'$ ; $a = 85^{\circ}28'$ )

Baryt  $4^{\circ}31'$  ( $G = 65^{\circ}40'$ ;  $a = 64^{\circ}9'$ )

Anglesit  $0^{\circ}54'$  ( $G = 62^{\circ}30'$ ;  $a = 61^{\circ}36'$ ).

Die Dispersion  $G-a$  für  $2V_a$  (berechnet aus  $2E_a$  bzw.  $2\delta'$  und  $\beta$ ) ist für:

Anhydrit  $1^{\circ}5,0'$  ( $G = 44^{\circ}43,4'$ ;  $a = 43^{\circ}8,4'$ )

Cölestin  $3^{\circ}10,2'$  ( $G = 52^{\circ}44,0'$ ;  $a = 49^{\circ}33,8'$ )

Baryt  $2^{\circ}7,0'$  ( $G = 38^{\circ}23,0'$ ;  $a = 36^{\circ}16,0'$ )

Anglesit  $0^{\circ}40'$  ( $G = 68^{\circ}45'$ ;  $a = 68^{\circ}5,0'$ ).

Bemerkenswert ist die sehr große Dispersion bei Cölestin, und ferner bei Anglesit, daß hier  $2\delta'$  von  $a$  bis  $(c)$  wächst, dann aber wieder abnimmt. Es ist also  $F > G > D_2 > B$ .

6. Die Änderung des Winkels der optischen Axen beim Erhitzen wurde für alle vier Sulfate klargestellt. Der Axenwinkel  $2E_a$  bzw.  $2\delta'$  nimmt für Cölestin, Baryt und Anglesit mit steigender Temperatur zu, während Anhydrit eine kleine Abnahme in der Beziehung zeigt. Für die  $D_2$ -Linie ändert sich  $2E_a$  bei Anhydrit im Temperaturintervall  $20^{\circ}$ — $570^{\circ}$  von  $71^{\circ}27'$  auf  $68^{\circ}30'$  (Gesamtänderung  $2^{\circ}57'$ ; im Durchschnitt für  $400^{\circ} = 0^{\circ}32'$ ); entsprechend Cölestin im Temperaturintervall  $20^{\circ}$ — $300^{\circ}$  von  $87^{\circ}28'$  auf  $130^{\circ}26'$  (Gesamtänderung  $42^{\circ}58'$ ; im Durchschnitt für  $400^{\circ} = 15^{\circ}20'$ ); Baryt von  $62^{\circ}40'$  bei der Temperatur  $20^{\circ}$  auf  $126^{\circ}36'$  bei  $520^{\circ}$  (Gesamtänderung  $63^{\circ}56'$ ; im Durchschnitt für  $400^{\circ} = 12^{\circ}47'$ ) und  $2\delta'$  bei Anglesit von  $61^{\circ}51'$  bei  $20^{\circ}$  auf  $92^{\circ}37'$  bei  $197^{\circ}$  (Gesamtänderung  $30^{\circ}46'$ ; im Durchschnitt für  $400^{\circ} = 17^{\circ}23'$ ).

Die Dispersion  $G-B$  nimmt innerhalb der genannten Temperaturbereiche beim Anhydrit von  $2^{\circ}32'$  auf  $2^{\circ}40'$  ab; beim Cölestin steigt sie von  $7^{\circ}20'$  auf  $14^{\circ}5'$ ; beim Baryt ebenfalls von  $4^{\circ}15'$  auf  $5^{\circ}58'$  und beim Anglesit von  $0^{\circ}52'$  auf  $1^{\circ}40'$ . Der Sinn der Dispersion bei gewöhnlicher Temperatur  $F > G > D_2 > B$  erhält sich bis etwa  $450^{\circ}$ ; darüber ist  $G > F > D_2 > B$ , die Dispersion also normal. Entsprechend erleidet die Dispersion  $G-B$  für  $2V_a$  beim Anhydrit mit steigender Temperatur eine Änderung von  $1^{\circ}0,4'$  auf  $0^{\circ}50,0'$ , Cölestin von  $3^{\circ}4'$  auf  $3^{\circ}29,2'$ , Baryt von  $1^{\circ}57,0'$  auf  $1^{\circ}9,0'$  und Anglesit von  $0^{\circ}34,7'$  auf  $0^{\circ}28'$ .

Vorliegende Arbeit wurde in den mineralogischen Instituten der Universität Kiel und der Universität Leipzig auf Anregung des Herrn Geh. Reg.-Rats Prof. Dr. F. Rinne ausgeführt.

Auch an dieser Stelle möchte ich ihm für die wertvollen Ratschläge meinen herzlichen Dank aussprechen.

Leipzig, Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität.

## V. Auszüge.

1. E. Traina († in Messina): Über einige Cölestine aus Sicilien (Memorie R. Accad. Lincei Rom 1908, (5<sup>a</sup>) 6, 544—552).

Der Verf. hat zahlreiche Cölestinkrystalle untersucht, welche aus den Schwefelgruben der Umgebung von Caltanissetta stammen; in vorliegender Abhandlung beschreibt Verf. nur die Krystalle, welche für die Localität oder für das Mineral überhaupt neue Formen geliefert haben, und jene, welche durch ihren Habitus besonders merkwürdig waren.

Grottacalda. Die Krystalle dieser Grube kommen in kleinen Gruppen vor, welche aus zwei oder drei parallel der Basis innig verwachsenen Individuen bestehen. Sie sind mittels eines Endes der Axe  $a$  aufgewachsen, farblos, wenig durchsichtig und meist klein (ca.  $6 \times 4 \times 2,5$  mm in den Richtungen der Axen  $a$ ,  $b$  und  $c$ ). Die an allen Krystallen beobachteten Formen sind: {001}, {019}, {017}, {011}, {104}, {102}, {100}, {113}, {328}. Die Basis herrscht vor; die nach der Basis größten Formen sind {011} und {102}. Neu für den sicilischen Cölestin sind {017}, {019} und {113}; die erste Form ist ziemlich groß, aber rauh und runzelig, die zweite dagegen sehr klein; beide liefern nur schwankende Messungen. {113} kommt mit schmalen Flächen vor, für welche Verf. keine Messungen angibt. Neu für das Mineral ist {328}, welche mäßig große, gut begrenzte, etwas rauhe Flächen besitzt, die ziemlich genaue Messungen erlauben.

Tumminelli. Meist ist hier die gewöhnlichste Combination {001}, {011}, {110}, {104}, {102} mit vorherrschendem {011} zu finden; an zwei Krystallen hat Verf. auch die für den Cölestin neue Form {1.0.17} mit ziemlich großen, parallel der Axe  $b$  sehr fein gestreiften Flächen beobachtet.

Prestianni. Krystalle mit prismatischem Habitus, an welchen {011} und {110} vorwiegen; alle anderen beobachteten Formen, {102}, {122}, {132}, {143}, sind nur ganz untergeordnet.

Aidone. Große, prachtvolle Krystalle; an einem bestimmte Verf.: {001}, {0.4.10}, {011}, {104}, {102}, {110}, {113}; die größten Formen sind {001}, {011}, {110}. Neu für den sicilischen Cölestin ist {0.4.10}, welche mäßig ausgedehnte, etwas gekrümmte, mit perlmutterartigem Glanz versehene Flächen zeigt.

Juncio. Beobachtete Combination: {001}, {011}, {104}, {102}, {110} in zwei verschiedenen Typen. Ein Typus zeigt prismatische Ausbildung und eine abnorme Entwicklung einer {104}-Fläche, seltener einer Fläche von



{102}; die Krystalle des anderen Typus sind meist nach  $a$  verlängert und nach zwei parallelen {011}-Flächen tafelförmig.

Unter den sicilianischen Krystallen ohne genauere Fundortsangaben erwähnt Verf. besonders die folgenden:

1. Nach {001} tafelförmige Krystalle, an welchen {104}, {102}, {011} stark ausgedehnt sind. Beobachtete Combination: {001}, {0.1.20}, {0.1.16}, {018}, {011}, {104}, {102}, {110}; von diesen Formen sind {0.1.20}, {0.1.16} und {018} für Sicilien neu.

2. Krystalle prismatisch nach {011} entwickelt, an den Enden von {122} begrenzt. Die Kanten dieser letzten Formen sind durch die kleinen Flächen von {102} und {120} abgestumpft; außerdem kommen {001}, {110}, {111} und {144} vor; letztere ist für den sicilianischen Cölestin neu.

3. Nach {011} prismatische Krystalle, welche als vorherrschende Endflächen {100} zeigen. An ihnen hat Verf. ferner {144} mit breiten und gewölbten Flächen, {001} und {111} mit schmalen, {102} und {110} mit kleinen Flächen beobachtet. In der Zone [011:110] ist auch eine ziemlich breite Fläche zu sehen, welche ondulöse Streifungen und eine bald gekrümmte, bald wellige Oberfläche zeigt; sie war nicht bestimmbar. Die Winkel, welche der Bestimmung der für die Localität oder für das Mineral neuen Formen als Belege dienen, sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Grenzen der Messung:	Mittel:	Berechnet:
{001}:(0.1.20) = 3°29' — 3°43'	3°35' 20"	3°40' 7"
{001}:(0.1.16) 4 34 — 4 50	4 44	4 34 55
{001}:(0.1.10) —	7 28	7 18 27
{001}:(019) 7 30 — 8 58	8 11 24	8 6 32
{001}:(018) 9 24 — 9 34	9 28 40	9 6 25
{001}:(017) 10 14 — 11 19	10 41 24	10 23 12
{001}:(1.0.17) 5 25 — 5 54	5 39 30	5 31 20
{011}:(1.0.17) 51 52½ — 52 30	52 15 45	52 15 37
{001}:(144) —	53 40	53 24 8
{102}:(144) —	51 19	51 57 54
{001}:(328) 34 44 — 35 25	35 4 30	34 52 58
{011}:(328) —	44 34	44 43 42
{110}:(328) 55 53 — 56 10	56 1	55 52 25
{102}:(328) 46 0 — 18 6	46 58 40	47 5 8

Die Rechnungen beziehen sich auf das Axenverhältnis Auerbach's, auf vier Decimalstellen reducirt ( $a:b:c = 0,7803:1:1,2824$ ).

Der Verf. gibt auch eine Zusammenstellung der bis jetzt am sicilianischen Cölestin beobachteten Combinationen.

Ref.: F. Zambonini.

**2. F. Millosevich (in Florenz): Weitere Beobachtungen über die Bildungsbedingungen der natürlichen Kupfercarbonate** (Rendiconti R. Accad. Lincei Rom 1908, (5<sup>a</sup>) 17, 1. sem., 82—85).

In Fortsetzung früherer Studien (diese Zeitschr. 44, 639) untersucht Verf. die Umsetzungen zwischen Calciumcarbonat und Kupfersulfat, weil es sehr wahrscheinlich ist, daß Malachit und Azurit häufig aus der Einwirkung von Kupfersulfatlösungen auf Calciumcarbonat entstehen. Die neuen Versuche wurden

folgendermaßen ausgeführt. In einem Glasrohre von 500 ccm Inhalt wurden 10 g  $\text{CaCO}_3$  gelegt und darauf eine wechselnde Wassermenge hinzugefügt; dann wurde durch das Rohr ein Kohlensäurestrom geleitet. Nach 24 stündiger Einwirkung der Kohlensäure goß Verf. eine verschiedene Menge von einer wässrigen Lösung von krystallisiertem Kupfersulfat ein. Die Umsetzung fand dann immer in einem fortgesetzten Kohlensäurestrom statt. Die verschiedenen Versuche gaben folgende Resultate.

I. Versuch. Wasser 150 ccm: 0,05 procentige Kupfersulfatlösung 100 ccm. Temp.  $40^\circ$  ca. Es bildete sich schon nach wenigen Stunden nur Malachit.

II. Versuch. Wasser 150 ccm: 0,025 procentige Kupfersulfatlösung 100 ccm. Es bildete sich nur Azurit, aber sehr langsam; die ersten Azuritflecken wurden erst nach 48 Stunden, nachdem die Kupferlösung hinzugefügt worden war, beobachtet.

III. Versuch. Wasser 150 ccm: 0,05 procentige Kupfersulfatlösung 200 ccm. Diese Lösung wurde allmählich hinzugesetzt, nämlich 10 ccm jeden Tag während der ersten zehn Tage, und je 50 ccm an den zwei nachfolgenden Tagen. Es fand stark vorwiegend Azuritbildung statt; von Malachit waren nur wenige Krusten zu beobachten.

IV. Versuch. Wasser 150 ccm; die 0,025 procentige Kupfersulfatlösung wurde in folgender Weise hinzugefügt: anfangs 50 ccm und dann nach 48 Stunden 10 ccm, und dies zehnmal. Es wurde nur Azurit erhalten.

Der Verf. hat noch zwei Versuche ohne den Kohlensäurestrom ausgeführt. In zwei offene Gefäße brachte Verf. je 10 g  $\text{CaCO}_3$  und 150 ccm Wasser, und fügte in einem 100 ccm eine 0,05 procentige, in dem anderen 100 ccm eine 0,025 procentige Kupfersulfatlösung hinzu; in beiden Gefäßen bildete sich nur Malachit.

Aus seinen Versuchen schließt Verf., daß die nötige Bedingung für die Bildung des Azurits die Anwesenheit eines großen Überschusses, in bezug auf das Kupfersulfat, an Calciumcarbonat (wahrscheinlich in der Form von saurem Salz) sei. Die Anwesenheit der Kohlensäure beschleunigt die Bildung beider Kupfercarbonate; für die Bildung des Azurits ist sie wahrscheinlich nötig, weil anders die nötige Menge Calciumcarbonat nicht in die Lösung zu bringen ist.

Verf. teilt endlich einen unveröffentlichten Versuch Brugnatelli's mit. In einem geschlossenen Glasgefäße hatte dieser einige Stücke von halbgebranntem Portlandcement, zusammen mit einer verdünnten Kupfersulfatlösung, zu welcher zwei oder drei Tröpfchen Schwefelsäure hinzugefügt waren, behandelt. Nach zehn Jahren fand Brugnatelli den Cement mit sehr kleinen Azuritkryställchen bedeckt. Verf. bemerkt, daß diese Azuritbildung mit seinen Schlußfolgerungen nicht in Widerspruch steht, weil die freie Schwefelsäure das Calciumcarbonat des Cements zersetzt und die entstandene Kohlensäure die Auflösung weiteren Calciumcarbonates erleichtert hat.

Ref.: F. Zambonini.

**3. E. Artini** (in Mailand): **Krystallform des Cholesterinbenzoats** (in A. Menozzi: Rendiconti R. Accad. Lincei Rom 1908, (5<sup>a</sup>) 17, 1. sem., 93).

Das von Artini untersuchte Cholesterinbenzoat wurde von Menozzi mit dem Cholesterin der Eier dargestellt.

Tetragonal:  $a : c = 1 : 3,5934$ .

Beobachtete Formen: {001}, {111}, {112}, {113}.

	Gemessen:	Berechnet:
$(111):(001) =$	$*78^{\circ}52'$	—
$(111):(11\bar{1})$	22 46	$22^{\circ}46'$
$(112):(001)$	69 38	68 34
$(113):(001)$	60 8	59 27

Spaltbarkeit parallel  $\{001\}$ . Doppelbrechung negativ, ohne optische Anomalien.  $\varepsilon = 1,540$ ,  $\omega = 1,579$  (Na-Licht).

Das Cholesterinbenzoat aus den Eiern ist daher krystallographisch mit den Benzoaten identisch, welche mit dem Cholesterin der Galle und der Milch dargestellt wurden, deren Krystalle Fock, bzw. Boeris schon gemessen haben.

Ref.: F. Zambonini.

**4. A. Rosati (in Rom): Krystallform des Ceriumselenat-Tetrahydrats** (in M. Cingolani: Rendiconti R. Accad. Lincei Rom 1908, (5<sup>a</sup>) 17, 4. sem., 258).

Rhombisch.  $a:b = 0,6834:1$ .

Beobachtete Formen:  $\{110\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{001\}$ . Kleine, corrodierter Krystalle mit gestreiften Flächen, welche das Aussehen hexagonaler Prismen haben. Manchmal fehlt  $\{010\}$ . Gemessene Winkel:  $(110):(1\bar{1}0) = *68^{\circ}42'$ ,  $(110):(010) = 55^{\circ}54'$ .

Ebene der optischen Axen parallel  $\{010\}$ ; aus  $\{100\}$  tritt eine Mittellinie mit großem Axenwinkel hervor.

Ref.: F. Zambonini.

**5. F. Millosevich (in Florenz): Notizen über die Mineralogie Sardiniens.** Das Zeolithvorkommen in der Nähe von Montresta (Ebenda 266—271).

In der Umgebung von Montresta (Kreis Oristano) findet man Zeolithe nördlich des Dorfes, längs der Straße, welche nach Villanova Monteleone führt, und südlich, längs der Straße, welche nach Bosa geht. Das letztere Vorkommen ist weitaus das wichtigste, wegen der Schönheit und der reichlichen Menge der Mineralien, welche dort vorkommen. Das Gestein, in welchem die Zeolithe sich finden, ist ein dunkelrötlicher Augit-Hypersthenandesit, welcher manchmal so weit zersetzt ist, daß er wie ein Tuff aussieht. Die Zeolithe bekleiden entweder die Wände der Gesteinsdrusen oder erfüllen dicht nebeneinanderliegende Mandeln, sodaß die Gesteinsmasse von den Zeolithen ganz imprägniert erscheint.

Die vom Verf. untersuchten Zeolithe sind: Heulandit, Stilbit, Chabasit und Mesolith. Was die Verbreitung und die Paragenesis dieser Mineralien betrifft, hat Verf. folgendes beobachtet. Es gibt Drusen oder Mandeln, welche nur Chabasit oder nur Mesolith oder nur Heulandit zeigen; niemals hat Verf. Stilbit allein gefunden. In einigen Drusen beobachtete Verf. Stilbit von jüngerem Chabasit begleitet; häufig kommt der Heulandit mit büschelförmigen Stilbitaggregaten vor, welche auf den Heulanditkrystallen sitzen. Ziemlich selten trifft man Chabasit und Heulandit in derselben Druse; wenn man die Gruppen der Chabasitkrystalle zerbricht, kann man bisweilen im Inneren einige kleine Heulanditkrystalle entdecken. Sehr häufig ist die Association von Mesolith und Chabasit; die faserigen Mesolithaggregate umhüllen oft die Chabasitkrystalle oder sitzen auf ihnen. Der Mesolith ist der häufigste Zeolith des Vorkommens; sehr verbreitet ist auch der Chabasit, seltener sind Heulandit und Stilbit. Der

Mesolith findet sich besonders in stärker zersetztem Gestein; die anderen Mineralien kommen vor, wo das Gestein relativ frischer ist. Die Bildungsfolge der genannten Zeolithe ist nach dem Gesagten wahrscheinlich Heulandit, Stilbit, Chabasit, Mesolith. Verf. hebt hervor, daß die später gebildeten Zeolithe von Montresta immer kieselsäureärmer sind.

Für die einzelnen Mineralien gibt Verf. folgende Angaben.

Die Heulanditkrystalle sind meist farblos, messen von 0,5 bis 5 mm und zeigen Perlmutterglanz auf  $\{010\}$ . Die beobachteten Formen sind:  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $t\{201\}$ ,  $s\{\bar{2}01\}$ ,  $x\{021\}$ , welche sich in den Combinationen 1.  $bcs$ , 2.  $bcs t$ , 3.  $bcs t m$ , 4.  $bcs t m x$  vereinigen. Die zwei ersten sind sehr häufig, die dritte häufig und die vierte selten. Gewöhnlich sind die Krystalle nach  $\{010\}$  tafelförmig, und dann kommen  $\{001\}$  und  $\{\bar{2}01\}$  mit großen,  $\{201\}$  mit viel kleineren Flächen vor.  $\{110\}$  ist gewöhnlich klein; manchmal aber sind  $\{110\}$ ,  $\{201\}$  und  $\{\bar{2}01\}$ , ebenso wie  $\{010\}$  und  $\{001\}$  im Gleichgewicht, und dann erreichen die Krystalle den Beaumontithabitus. Die optischen Eigenschaften erlauben zwei Krystallreihen zu unterscheiden. An einigen stark glänzenden Krystallen mit gekrümmten und unvollkommenen Flächen, welche kleine Drusen mit stark zersetzten Gesteine erfüllen, bildet die Ebene der optischen Axen mit der Kante  $[010:001]$  einen Winkel von  $20^\circ$  (weißes Licht) im stumpfen Winkel  $\beta$ .  $2E_a = 49^\circ 30'$  (weißes Licht, Mittel aus drei Bestimmungen). An anderen Krystallen, welche wenig glänzend sind, aber ebene Flächen zeigen und mit Stilbitbüscheln in den Drusen des weniger zersetzten Gesteins vorkommen, ist die Ebene der optischen Axen nur  $10^\circ$  im stumpfen Winkel  $\beta$  zu  $[010:001]$  geneigt;  $2E_a = 62^\circ 30'$  (weißes Licht, Mittel aus drei Bestimmungen).

Der Stilbit bildet außer den gewöhnlichen garbenförmigen Aggregaten auch seltene, kleine Krystalle mit den Formen  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $f\{\bar{1}01\}$ ; es handelt sich um die gewöhnlichen Penetrationszwillinge nach  $\{001\}$ . Die optischen Eigenschaften stimmen mit den bekannten überein.

Der Chabasit zeigt sehr schöne, große Krystalle, an welchen nur die Form  $\{100\}$  beobachtet wurde. Fast immer sind die Krystalle Penetrationszwillinge, mit der Normalen zu  $\{111\}$  als Zwillingsaxe; nur selten kommen Juxtapositionszwillinge nach  $\{100\}$  vor.

Der Mesolith findet sich entweder als Ausfüllung von Mandeln, mit radial-faseriger Textur, oder auch als kleine Büschel von dünnen Fasern, und endlich kann er als ein Filz von sehr dünnen Nadelchen auftreten.

Was die chemische Zusammensetzung dieser Zeolithe betrifft, vgl. Referat Nr. 9, S. 68.

Ref.: F. Zambonini.

**6. G. Boeris** (in Bologna): Krystallform eines Oxims der kampherähnlichen Isomeren des Carvons (in G. Ciamician und P. Silber: Rendiconti R. Accad. Lincei Rom 1908, (5<sup>a</sup>) 17, 4. sem., 580).

Die genannte Verbindung, von Ciamician und Silber dargestellt, hat die Formel  $C_{10}H_{14}.NOH$  und schmilzt bei  $126^\circ$ — $128^\circ$ . Krystalle aus Petroleumäther.

Monoklin.  $a:b:c = 4,1057:4:0,6233$ ;  $\beta = 112^\circ 24'$ .

Beobachtete Formen:  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{\bar{2}01\}$ ,  $\{\bar{1}11\}$ .



Fundamentalwinkel:

$$(100):(110) = 45^{\circ}38', (110):(001) = 74^{\circ}33', (001):(\bar{1}\bar{1}1) = 44^{\circ}42'.$$

Ref.: F. Zambonini.

**7. L. Mascarelli und U. Pestalozza** (in Bologna): Löslichkeit im festen Zustande zwischen aromatischen Verbindungen und den entsprechenden Hexahydrogen-Derivaten (Gleichgewicht im System Phenol-Cyclohexanol) (Rendiconti R. Accad. Lincei Rom 1908, (5<sup>a</sup>) 17, 4. sem., 604—609).

Die Verff. haben sehr sorgfältig die Gefrierpunktscurve des Systems Phenol-Cyclohexanol bestimmt; aus den beobachteten Erscheinungen schließen sie, daß Phenol und Cyclohexanol dimorph sind. Während die gewöhnlichsten, stabilen Modificationen dieser Verbindungen keine festen Lösungen liefern können, sind die zwei labilen Modificationen im festen Zustande gegenseitig vollkommen löslich. Die Verff. setzen voraus, daß der Schmelzpunkt der labilen Modification des Cyclohexanols sehr niedrig, jener der entsprechenden Form des Phenols zwischen  $10^{\circ}$ — $20^{\circ}$  fallen wird. Der Umwandlungspunkt der beiden Phenol-modificationen soll zwischen  $-20^{\circ}$  und  $-30^{\circ}$  liegen.

Ref.: F. Zambonini.

**8. E. Tacconi** (in Pavia): Taramellit, ein neues Eisen-Baryumsilicat (Ebenda 810—814).

Das neue Mineral wurde im körnigen Kalk von Candoglia, Toce-Tal, vorwiegend in der Nähe des Contactes zwischen Kalk und Gneiß, gefunden. Es bildet radiaalfaserige Aggregate von krystallinischen Nadelchen oder auch dünnen Äderchen, welche immer eine faserige Structur erkennen lassen. Das neue Mineral ist innig mit Magnetit, Pyrit, Kupferkies, Celsian, Pyroxen und Amphibol vergesellschaftet; es handelt sich um wahre Concentrationen dieser Mineralien, an welchen der Kalk gewöhnlich arm ist. Die Farbe des neuen Minerals ist braunrot, bleibt es auch im Pulver; der Glanz ist zwischen Seiden- und Fettglanz. Härte 5,5; spec. Gewicht 3,923 bei  $17^{\circ}$ . Vor dem Lötrohre schmilzt das Mineral sehr leicht und liefert eine glasige, rötlich-schwarze, nicht magnetische Kugel. Von Säuren unzersetztbar.

Wird das Mineralpulver unter dem Mikroskop beobachtet, so findet man fast ausschließlich Spaltblättchen und sehr seltene Blättchen, welche von einer leichten Teilbarkeit herrühren. Die Spaltblättchen zeigen sehr starken Pleochroismus, welcher nicht minder kräftig ist als jener der Turmaline und der Biotite. Die Richtung der Verlängerung ist  $a$  und man hat:  $c$  intensiv braun, nahezu schwarz;  $b$  fleischfarbig, etwas ins Gelbliche fallend. Zu diesen Spaltblättchen steht die stumpfe Mittellinie senkrecht. Die anderen Blättchen sind zur spitzen, positiven Mittellinie senkrecht;  $2E_a = 75^{\circ}40'$ ; Dispersion der optischen Axen deutlich  $\rho > \nu$ . Die Ebene der optischen Axen ist der Längsrichtung parallel. Diese Blättchen zeigen nahezu keinen Pleochroismus;  $b = a$  fleischfarbig, ins Gelbliche fallend. Das Brechungsvermögen ist höher als 1,74;  $c$  fällt immer mit der Richtung der Verlängerung der Krystalle zusammen. Die Doppelbrechung ist nicht allzu stark. In den Dünnschliffen sind auch Blättchen zu beobachten, welche eine Auslöschungsschiefe bis zu  $42^{\circ}$  zeigen; sie zeigen mehr oder weniger schief das Interferenzbild einer optischen Axe.

Eine vorläufige Analyse des gereinigten Minerals ergab:  $SiO_2$  36,56,  $Fe_2O_3$  21,54,  $FeO$  4,47,  $BaO$  37,32; Summe 99,89.

Qualitativ wurden auch Spuren von *Ti*, *Al*, *Mn*, *Mg* erkannt. Es ist wahrscheinlich, daß ein Teil der Eisenoxyde von Magnetit herrührt, welcher als feiner, schwarzer Staub das Mineral durchdringt. Aus der mitgeteilten Analyse berechnet Verf. die Formel  $Ba_4\overset{II}{Fe}\overset{III}{Fe}_4Si_{10}O_{31}$ , welche er folgendermaßen schreibt:  $Ba_4\overset{II}{Fe}(\overset{III}{Fe}O)Fe_3(SiO_3)_{10}$ . Es handelt sich also um ein neues Mineral, für welches Verf., um den Wunsch des Herrn Prof. Brugnatelli zu entsprechen, den Namen Taramellit, zu Ehren des hochverdienten italienischen Geologen Prof. T. Taramelli, vorschlägt.

Anmerkungsweise teilt Verf. mit, daß der von ihm beschriebene Paracelsian (diese Zeitschr. 43, 424) derselben Localität sich als identisch mit dem Celsian erwiesen hat, nachdem es dem Verf. glückte, meßbare Kryställchen zu erhalten.

Ref.: F. Zambonini.

**9. L. Pelacani** (in Cuneo): **Chemische Untersuchung der Zeolithe von Montresta (Sardinien)** (Rendiconti R. Accad. Lincei Rom 1908, (5<sup>a</sup>) 17, 2. sem., 66—70).

Der Verf. hat die von Millosevich (siehe S. 65) krystallographisch untersuchten Zeolithe von Montresta analysiert und auch Versuche über die Entwässerung und die Wiederaufnahme des entwichenen Wassers angestellt.

Mesolith. Die chemische Analyse ergab:  $SiO_2$  42,94,  $Al_2O_3$  25,05,  $CaO$  10,87,  $Na_2O$  8,42,  $K_2O$  Spur,  $H_2O$  13,32; Summe 100,30.

Über Schwefelsäure, im Exsiccator, erlitt das Mineral folgende Gewichtsverluste:

nach	24	48	72	336	Stunden
Gewichtsverlust	0,43	0,57	0,59	0,76 %	

Das ursprüngliche Gewicht tritt bei vierstündigem Stehen an feuchter Luft wieder ein.

Über Schwefelsäure bei 6 cm Druck hat man:

nach	24	48	72	144	408	Stunden
Gewichtsverlust	0,99	1,05	1,09	1,16	1,23 %	

Das entwichene Wasser wird an feuchter Luft in 5 Stunden wieder absorbiert.

Die Entwässerung bei steigender Temperatur findet, wie es aus folgenden Angaben hervorgeht, statt:

bei	100°—105°	125°—130°	150°—160°	175°—180°
Gewichtsverlust	0,92	1,40	1,85	2,09 %
bei	200°—210°	250°—260°	300°—310°	350°—360°
Gewichtsverlust	3,26	4,84	6,06	9,03 %

Was die Wiederaufnahme des Wassers betrifft, so hat Verf. gefunden, daß das Wasser durch Stehen an feuchter Luft vollständig wieder absorbiert wird, wenn die Erhitzungstemperatur nicht 300° überschritten hat; das bei 350°—360° entwichene Wasser wird nur zum Teil (3,09 %) wieder aufgenommen; nach 650stündigem Stehen an feuchter Luft ist ein definitiver Verlust von 5,94 % zu beobachten. Wurde das Mineral geglüht, so findet keine Wiederaufnahme statt.

Chabasit. Die chemische Analyse ergab:  $\text{SiO}_2$  46,30,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  21,96,  $\text{CaO}$  7,78,  $\text{K}_2\text{O}$  2,27,  $\text{H}_2\text{O}$  21,37; Summe 99,68.

Der Chabasit von Montresta zeigt über Schwefelsäure bei gewöhnlichem Druck folgende Gewichtsverluste:

nach	6	24	48	72	96	120	240	450	690 St.
Gewichtsverlust	1,44	2,55	2,96	3,24	3,43	3,49	4,01	4,72	4,86%

Nach 690 Stdn. wird das Gleichgewicht erhalten. Durch dreistündiges Stehen an feuchter Luft wird das ursprüngliche Gewicht wieder angenommen.

Über Schwefelsäure beim Druck von 6 cm hat man:

nach	24	48	72	96	120	240 Stdn.
Gewichtsverlust	4,86	5,33	5,61	5,79	5,83	5,82%

Das entwichene Wasser wird durch dreistündiges Stehen an feuchter Luft wieder absorbiert.

Bei steigender Temperatur gibt das Mineral sein Wasser wie folgt ab:

bei	100°—110°	150°—160°	200°—210°	250°—260°
Gewichtsverlust	6,02	10,88	14,96	16,73%
bei	300°—310°	350°—360°		
Gewichtsverlust	17,79	18,30%		

Das bis 250°—260° entwichene Wasser wird an feuchter Luft in drei Stunden wieder aufgenommen; wurde das Mineral auf 300°—350° erhitzt, dann sind 48 Stunden nötig. Das geglühte Mineral zeigt einen Gewichtsverlust von 21,37%; durch 850ständiges Stehen an feuchter Luft wird dieser auf 15,86% reduziert, aber durch weiteres Stehen nimmt er nicht mehr ab. Wenn der untersuchte Chabasit bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt wird, so hört das Absorptionsvermögen vollständig auf.

Heulandit. Die chemische Zusammensetzung ist folgende:  $\text{SiO}_2$  57,59,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  15,69,  $\text{CaO}$  7,62,  $\text{SrO}$ — $\text{BaO}$  Spur,  $\text{Na}_2\text{O}$  (mit Spur von  $\text{K}_2\text{O}$ ) 2,87,  $\text{H}_2\text{O}$  15,77; Summe 99,54.

Wegen Mangel an Material wurden keine Entwässerungsversuche angestellt.

Ref.: F. Zambonini.

10. A. Pelloux (in Genua): Beiträge zur Mineralogie Sardiniens (Rendiconti R. Accad. Lincei Rom 1908, (5<sup>a</sup>) 17, 2. sem., 70—74).

In vorliegender Arbeit beschreibt Verf. einige Idokraskrystalle vom Sarrabus und von der Grube Rio Planu Castangias (Iglesias). Die ersten fanden sich in einer kleinen, von Calcit bedeckten Druse einer Stufe von dichtem Idokras und Magnetkies, welche aus den Quarziten der Grube Bacu Arroddas stammte, wo sie in den Bänken gefunden worden war, in welchen S. Traverso (Atti Soc. ligustica di Sc. Nat. e Geogr. 1893, 4, 1. Heft) Wollastonit, Granat, Epidot und andere Mineralien beobachtet hatte. Die Mineralien verdanken ihre Bildung der metamorphosierenden Einwirkung, welche die intrusiven Gänge von Amphibol-Pyroxenporphyriten auf die Quarzite ausgeübt haben. Die Idokraskrystalle sind von mehr oder weniger tiefer harzgelber Farbe; einige sind durchsichtig, andere trübe; die Doppelbrechung ist negativ,  $2E$  ist sehr klein. Die beobachteten Formen sind:  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $f\{210\}$ ,  $\phi\{530\}$ ,  $o\{101\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $s\{311\}$ ,  $p\{111\}$ ,  $t\{331\}$ ,  $d\{421\}$ . Die Krystalle sind nach der  $c$ -Axe verlängert; die

vorherrschende Form ist {110}; die Basis ist mehr oder weniger entwickelt und kann auch nahezu verschwinden. Unter den Endformen ist {311} ziemlich groß und fast an allen Krystallen anwesend; sehr klein sind {101}, {331} und {421}. Die anderen Formen, {111} eingerechnet, sind seltener; {111} ist aber an einigen Krystallen ziemlich groß, an anderen fehlt es vollkommen. Nur einmal und mit einer einzigen Fläche beobachtete Verf. {350}. Der Idokras war in der Druse von kleinen Massen von derbem, gelben Granat begleitet, welche mit einer erdigen, grünlichen Substanz, wahrscheinlich Chlorit, gemengt war.

Die Krystalle von Rio Planu Castangias wurden innig mit Zinkblende gemengt gefunden; ihre Farbe ist tiefer als bei jenen von Baccu Arroddas, und manchmal sind sie etwas grünlich. Die optischen Eigenschaften sind die normalen. Außer der Zinkblende sind sie auch von frischem und limonitisiertem Pyrit begleitet. Eine von Herrn Rimatori ausgeführte Analyse ergab:  $\text{SiO}_2$  39,17,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  11,35,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  13,39,  $\text{CaO}$  33,34,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  Spur,  $\text{K}_2\text{O}$  3,74; Summe = 100,96. Das spec. Gewicht ist 3,358 bei 22° nach Lovisato. Außer isolierten Krystallen sind auch Krystallbüschel zu finden; einige complicierte Gruppen haben das Aussehen von Zwillingen, an welchen mehrere Individuen sich gegenseitig durchdringen. Die vom Verf. beobachteten Formen sind:  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $u\{201\}$ ,  $o\{101\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $p\{111\}$ . Der Verf. unterscheidet zwei Typen. Die Krystalle des einen zeigen als absolut vorherrschende Formen {110} und {001}, die anderen anwesenden Formen {100}, {111} und seltener {201} sind sehr klein und fehlen manchmal. An den Krystallen des anderen selteneren Typus herrscht bald {110}, bald {100}; die Bipyramiden {111}, {201}, {101} sind größer, aber ganz unregelmäßig entwickelt, und die Basis wird sehr klein.

Die Krystalle von Baccu Arroddas und Rio Planu Castangias sind sehr klein; sie übersteigen nicht 7 mm Länge und 4,5 mm Breite.

Ref.: F. Zambonini.

**11. L. Colomba (in Turin): Aloisilit, ein neues Hydrosilicat aus den Tuffen von Fort Portal (Uganda)** (Rendiconti R. Accad. Lincei Rom 1908, (5<sup>a</sup>) 17, 1. sem., 233—238).

Der Verf. hat die Tuffe der Umgegend von Fort Portal, Königreich Toro (Uganda), untersucht, welche von Dr. A. Roccati während der Expedition seiner königlichen Hoheit des Herzogs der Abruzzen nach dem Ruwenzori gesammelt wurden. Diese Tuffe kann man nach dem Verf. trotz ihres sehr verschiedenen äußeren Aussehens auf zwei Typen zurückführen, welche sehr innig verknüpft sind. Zum einen Typus gehören die mehr oder wenig veränderten dichten Tuffe, zum zweiten jene, welche eine deutliche klastische Structur besitzen, und aus Stücken des dichten Tuffs, durch Calcit cementiert, bestehen. In den dichten Tuffen bemerkt man eine veilchenbläulich braune Substanz, welche das Aussehen einer Grundmasse hat. In derselben sind zahlreiche Mineralien zerstreut, nämlich Calcit in Körnern oder in prismatischen Krystallen, welche häufig, offenbar fluidal, um die anderen Mineralien angeordnet sind, Biotit, Magnetit und Augit; oft zeigt das Gestein eine Mandelstructur, und die Mandeln sind von Calcit, Opal und Büscheln von Aragonitkryställchen erfüllt. In vielen Fällen sind auch regellos verbreitete Einschlüsse von verschiedenen Gesteinen zu beobachten. Diese veilchenbläulich braune Substanz ist amorph und besteht



aus einem Hydrosilicat; daher sind die Tuffe von Fort Portal den Palagonit-tuffen vergleichbar. Zwei Analysen der sorgfältig gereinigten fraglichen Substanz ergaben die Zahlen I und II; nach Abzug des in *HCl* ungelösten Materials und des der gefundenen Kohlensäuremenge entsprechenden Calciumcarbonates erhält Verf. die unter III und IV wiedergegebenen Zahlen; unter V ist der Mittelwert angegeben, unter VI die Molekularverhältnisse..

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
<i>SiO</i> <sub>2</sub>	17,65	16,93	24,39	24,65	24,52	0,407	1
<i>Al</i> <sub>2</sub> <i>O</i> <sub>3</sub>	Spur	Spur	—	—	—	—	
<i>FeO</i>	14,95	14,03	20,66	20,46	20,56	0,285	3,88
<i>CaO</i>	33,48	33,68	26,64	26,36	26,50	0,473	
<i>MgO</i>	8,15	7,48	11,26	10,91	11,08	0,277	
<i>Na</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	7,23	6,81	9,99	9,93	9,96	0,160	
<i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	5,05	4,75	6,98	6,93	6,95	0,385	
<i>CO</i> <sub>2</sub>	11,15	12,27	—	—	—	—	
Unlöslich	2,31	3,97	—	—	—	—	
	99,97	99,52	99,92	99,14	99,57		

Die untersuchte Substanz ist wie Palagonit und Sideromelan durch Salzsäure zersetzbar; ihre chemische Zusammensetzung unterscheidet sie aber von diesen beiden Mineralien. Da die zwei ausgeführten Analysen übereinstimmende Resultate gegeben haben, so nimmt Verf. an, daß der fraglichen Substanz eine mineralogische Individualität zukommt, und daher schlägt er vor, sie mit dem Namen Aloisiit, zur Ehre des Herzogs Ludwig (lat. Aloisius) der Abruzzen, zu unterscheiden. Der Aloisiit gibt sein Wasser kontinuierlich ab, von 100° ca. bis zu 350°; bei höherer Temperatur bemerkt man keine weitere Zunahme des Gewichtsverlustes. Der Verf. ist der Ansicht, daß der Aloisiit kein vulkanisches Glas ist; er hat vielmehr das Aussehen einer colloidalen Substanz, welche sich langsam gebildet und auch langsam coaguliert hat; auch die begleitenden Mineralien scheinen in einer Substanz eingehüllt, welche einen langsamen Consolidierungsproceß erlitten hat.

Häufig, besonders in den klastischen Tuffen, ist der Aloisiit zersetzt. Die Zersetzung findet in der Weise statt, daß der Aloisiit die Basen allmählich unter Freiwerden von Kieselsäure verliert; auch wenn der Aloisiit stark zersetzt ist, bleiben die von ihm eingeschlossenen Mineralien unverändert. Dies zeigt nach Verf., daß die Agentien, welchen die Veränderung des Aloisiits zuzuschreiben ist, eine sehr kleine chemische Activität besitzen, und Verf. glaubt, daß selbst das Wasser den Aloisiit langsam zersetzen kann. Diese Ansicht ist durch die Tatsache bestätigt, daß die Tuffe, welche den Aloisiit mehr zersetzt zeigen, die oberflächlichsten sind.

Aus den oben mitgetheilten Analysen berechnet Verfasser die Formel (*R*′′, *R*′<sub>2</sub>)<sub>4</sub> *SiO*<sub>6</sub>, wo *R*′′ = *CaO*, *FeO*, *MgO*; *R*′ *Na*<sub>2</sub>*O*, *H*<sub>2</sub>*O* bedeutet.

Ref.: F. Zambonini.

**12. D. Lovisato (in Cagliari): Rosasit, ein neues Mineral der Grube Rosas (Suleis, Sardinien) (Rendiconti R. Accad. Lincei Rom 1908, (5<sup>a</sup>) 17, 2. sem., 723—728).**

Zu den von Riva (diese Zeitschr. 31, 532) an der genannten Grube gefundenen Mineralien fügt Verf. den Greenockit, den Siderit, den Pyro-

lusit hinzu und bemerkt, daß der von Riva erwähnte Fluorit nicht zu Rosas, sondern zu Begatrotta, zusammen mit Bleiglanz, und in der Grube der Marchesa mit Zinkblende vorkommt.

Zusammen mit Brochantit und wenig Malachit und Aurichalcit hat Verf. eine anscheinend faserige Substanz gefunden, welche hellgrünliche, etwas in das Bläuliche fallende Farbe und Seidenglanz auf dem Bruch zeigt. Oberflächlich ist sie etwas warzenförmig und dunkelgrün; es handelt sich aber hierbei um ein oberflächliches Pigment, von welchem das Mineral mit dem Nagel leicht zu befreien ist, und dann sieht man die hellgrünliche, manchmal nahezu weiße Farbe. Härte 4,5; spec. Gewicht bei  $24,4^{\circ}$  4,07 (Rimatori), bei  $25^{\circ}$  4,074 (Guglielmo). Die von Herrn Rimatori ausgeführte Analyse ergab:  $\text{CO}_2$  30,44,  $\text{CuO}$  36,34,  $\text{ZnO}$  33,57,  $\text{PbO}$  Spur,  $\text{H}_2\text{O}$  0,21; Summe 100,56.

Verf. berechnet die Formel  $2\text{CuO} \cdot 3\text{CuCO}_3 \cdot 5\text{ZnCO}_3$ . Es handelt sich daher um ein neues Mineral, für welches Verf. den Namen Rosasit vorschlägt. Das Mineral gibt, im Glasrohre erhitzt, nur wenig Wasser und schwärzt sich; vor dem Lötrohre schmilzt es; auf der Kohle schwärzt es sich und liefert später Kupferkügelchen und einen leichten, weißen Zinkoxydbeschlag; in Säuren löst es sich vollkommen auf.

Ref.: F. Zambonini.

**13. G. Boeris** (in Bologna): **Krystallographische Notizen über einige organische Additionsverbindungen** (Memorie R. Accad. delle Scienze dell' Ist. di Bologna 1907—1908, (6<sup>a</sup>) 5, 303—340).

Der Verf. hatte früher gefunden, daß die Additionsverbindungen, welche Naphtalin mit Pikrylchlorid resp. mit s-Trinitrotoluol liefert, ein merkwürdiges Beispiel des Isogonismus darstellen, welcher zwischen zwei Körpern mit compliciertem Molekül besteht, die sich nur in einem kleinen Teile des letzteren unterscheiden. In den zwei genannten Verbindungen scheint es in der Tat, daß  $\text{Cl}$  und  $\text{CH}_3$  sich isogonisch ersetzen können.

Der Verf. hat daher untersucht, ob  $\text{Cl}$  und  $\text{CH}_3$  auch in anderen Paaren denselben Einfluß auf die Krystallformen ausüben; von den zahlreichen dargestellten Additionsverbindungen lieferten aber nur jene vom Isoapiol mit Pikrylchlorid und mit dem s-Trinitrotoluol meßbare Krystalle, welche an beiden Substanzen dieselben Formen, sehr enge Winkelanalogien und sehr ähnlichen Habitus besitzen.

Isoapiol + Pikrylchlorid  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{Cl}$ .

Schmelzpunkt  $55^{\circ}$ — $56^{\circ}$ . Krystalle aus Alkohol + Äther.

Triklin.

$$a : b : c = 0,5453 : 1 : 0,4847;$$

$$\alpha = 86^{\circ}6', \quad \beta = 111^{\circ}58', \quad \gamma = 106^{\circ}57'.$$

Beobachtete Formen:  $\{010\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{1\bar{1}0\}$ ,  $\{1\bar{2}0\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{0\bar{1}1\}$ ,  $\{1\bar{1}1\}$ ,  $\{\bar{1}01\}$ . Die Krystalle sind immer nach  $[001]$  ziemlich verlängert; die vorwiegenden Formen sind  $\{010\}$ ,  $\{001\}$  und  $\{100\}$ . Gewöhnlich zeigen  $\{010\}$  und  $\{100\}$  wenig verschiedene Größe; es gibt aber auch nach einer der Formen  $\{010\}$  oder  $\{100\}$ , seltener nach  $\{1\bar{1}0\}$ , tafelförmige Krystalle. An einigen Krystallen mit den Formen  $\{001\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{010\}$  oder auch mit  $\{1\bar{1}1\}$  hat Verf. ziemlich große, unbestimmbare Flächen  $\{hkl\}$ , welche parallel der Combinationskante mit  $\{100\}$  gestreift sind, beobachtet.

	Gemessen:	Berechnet:
(010):(100)	= *73° 17'	—
(100):(110)	29 41	29° 37'
(010):(120)	52 59	52 50
(001):(010)	*87 24	—
(001):(011)	25 23	25 38
(010):(111)	*76 45	—
(100):(001)	*68 43	—
(001):(101)	52 44	52 42
(001):(111)	*54 30	—
(100):(111)	67 22	67 46

Farbe dunkelgranatrot.

Isoapiol + s-Trinitrotoluol  $C_{12}H_{14}O_4 \cdot C_6H_2(NO_2)_3CH_3$ .

Schmelzp. 55°. Krystalle aus einer Mischung von Alkohol und Äther.

Triklin.

$$a:b:c = 0,5495:1:0,4907;$$

$$\alpha = 87^\circ 36', \quad \beta = 112^\circ 34', \quad \gamma = 105^\circ 46'.$$

Beobachtete Formen: {010}, {100}, {110}, {120}, {011}, {001}, {011}, {111}, {101}. Die Krystalle sind nach [001] etwas verlängert; die an ihnen vorherrschenden Formen sind {100}, {010}, {001}; {100} ist immer etwas größer als {010}.

	Gemessen:	Berechnet:
(010):(100)	= *74° 27'	—
(100):(110)	29 37	29° 32'
(010):(120)	52 8	52 41
(001):(011)	—	24 26
(010):(001)	*86 41	—
(001):(011)	*25 49	—
(010):(111)	74 43	74 44
(101):(010)	80 5	80 43
(100):(001)	*67 45	—
(001):(101)	*53 4	—
(001):(111)	54 59	54 52
(101):(110)	65 7	65 7

Farbe schön scharlachrot.

Ref.: F. Zambonini.

14. F. Zambonini (in Sassari, jetzt in Palermo): Beitrag zum Studium der Hydrosilicate (Atti R. Accad. delle Scienze Fis. e Mat. di Napoli 1908, 16, Nr. 4, 1—127. Mit einer Tafel).

Der Verf. bemerkt, daß eine der wichtigsten Fragen der chemischen Mineralogie jene ist, welche die Beziehungen zwischen der chemischen Constitution der Mineralien und ihren krystallographisch-physikalischen Eigenschaften behandelt. Die Kenntnis der genauen quantitativen Zusammensetzung bildet ohne Zweifel die nötige Grundlage jeder weiteren Untersuchung, aber sie allein ist ganz ungenügend. Sie erlaubt uns, und nur in den günstigsten Fällen, die empirische Formel zu berechnen, welche einen beschränkten Wert in der Bestimmung der Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften und der chemischen Constitution einer Substanz hat. Wissen wir z. B. nur, daß ein Mineral eine

procentische Zusammensetzung besitzt, welche der Formel  $Al_2SiO_5$  entspricht, so lehrt dies uns nur wenig, weil Groth gezeigt hat, daß ein solches Mineral als ein Ortho- oder ein Metasilicat betrachtet werden kann, und nach Vernadsky kann es auch das Anhydrid einer Alumokieselsäure darstellen. Die Kenntnis der Rolle, welche das Aluminium spielt, ist daher auch in einem solchen einfachen Falle ganz unentbehrlich. In den complicierten Fällen gibt uns die quantitative Analyse selbst die empirische Formel nicht mit Sicherheit. Jeden Tag sehen wir, daß verschiedene Forscher aus denselben Analysen ganz verschiedene empirische Formeln berechnen; sehr interessant ist, daß die Formeln des Idokras und des Wiluits und folglich die Beziehungen zwischen diesen beiden Mineralien nach Jannasch und Weingarten (diese Zeitschr. 30, 647) sehr verschieden sind, je nachdem die kleinen Natrium- und Kaliummengen mit dem Wasserstoff oder mit den  $R''$  vereinigt werden.

Das Gesagte zeigt, daß es nötig ist, die chemische Untersuchung der Silicate nicht auf die Bestimmung der procentischen Zusammensetzung zu beschränken, sondern auch auf jene der chemischen Rolle der Bestandteile auszu dehnen, wie dies schon zahlreiche Forscher versucht haben. Der Verf. hat einige Bausteine in dieser Richtung geliefert, indem er die Rolle des Wasserstoffes in jenen Silicaten untersucht hat, welche durch Einwirkung der Wärme oder anderer Trockenmittel Wasser abgeben.

Auf Grund der bisherigen Kenntnisse (von welchen Verf. die historischen Fortschritte schildert) kommt Verf. zum Schluß, daß der Wasserstoff in den Silicaten als  $H$  und  $OH$  als integrierender Bestandteil des Moleküls des Minerals oder dagegen in der Form von Krystallwasser, oder von gelöstem oder endlich von adsorbiertem Wasser anwesend sein kann.

Es ist offenbar, daß nicht der ganze Wasserstoff eines Minerals dieselbe Rolle spielen kann, was die Untersuchung stark erschwert.

Was die Rolle des Wassers (oder genauer gesagt des Wasserstoffes) betrifft, so ist Verf. der Ansicht, daß man zwei Gruppen unterscheiden kann, welche untereinander sehr gut getrennt sind. Zu einer Gruppe gehören Constitutions- und Krystallwasser, zur anderen gelöstes und absorbiertes Wasser. Der Verf. zeigt ausführlich, daß man durch den Verlauf der Entwässerung bei zunehmender Temperatur oder durch Trockenmittel imstande ist, zu schließen, ob es sich um die eine oder um die andere Gruppe handelt.

Die Versuche des Verfs. wurden immer unter denselben Bedingungen ausgeführt, um vergleichbare Resultate zu erhalten. Alle Mineralien wurden fein pulverisiert und gesiebt, um bei allen Versuchen Pulver von gleicher Korngröße zu haben; das Pulver wurde in kleine Porzellantiegel gebracht, welche auf den Boden langer Glasröhren gestellt wurden. Diese Röhren waren durch einen Stopfen geschlossen, welcher mit zwei engen Glasröhrchen versehen war, durch welche es möglich war, das Mineral in einen Strom von feuchter oder von trockener Luft zu halten. Um feuchte Luft zu erhalten, leitete Verf. die Luft mittels eines Aspirators durch drei Wasserflaschen; um getrocknete Luft zu haben, bediente sich Verf. eines langen, mit Calciumchlorid gefüllten Glasrohres und dreier Waschflaschen, welche conc.  $H_2SO_4$  enthielten. Um die Mineralien zu erhitzen, wurden die Glasröhren tief eingetaucht in ein Bad von Kaliumnatriumnitrat, mit welchen Verf. Temperaturen zwischen  $245^{\circ}$  und ca.  $500^{\circ}$  erreichen konnte. Für die niedrigeren Temperaturen bediente sich Verf. eines langen, doppelwandigen, im Innern leeren Messingcylinders; zwischen den zwei



Wänden wurden verschiedene Flüssigkeiten gebracht, deren Siedetemperatur für die verschiedenen Versuche angemessen war.

Für einige der untersuchten Silicate erschien es wichtig, festzustellen, ob sie instande waren, das abgegebene Wasser wieder aufzunehmen. Verf. hat in solchen Fällen das Mineral immer unter einer Glocke über eine Wasserschicht von etwa 1,5 cm Dicke gebracht. Die Temperatur des Zimmers war stets zwischen 20°—25° schwankend. Die Entwässerungen über  $H_2SO_4$  wurden immer in demselben Exsiccator ausgeführt.

Die vom Verf. erhaltenen Resultate stimmen meist mit den Versuchen Tschermak's über die aus verschiedenen Silicaten erhaltenen »Kieselsäuren« nicht überein. Der Verf. kritisiert eingehend die Interpretation, welche Tschermak seinen Versuchen gegeben hat und bemerkt, daß man nach der Methode Tschermak's Gallerte, nicht Verbindungen mit fester Zusammensetzung erhält, wie dies aus den klassischen Versuchen van Bemmelen's hervorgeht. Verf. zeigt auch, daß die erhaltenen Resultate unsicher sind; für den Elbaner Ilvaít hat Himmelbauer in Wien eine »Säure«  $H_2SiO_3$ , Baschieri in Pisa genau nach derselben Arbeitsweise dagegen eine »Säure«  $H_6Si_2O_7$  erhalten. Übrigens bemerkt Verf., daß die Methode Tschermak's, wenn sie genau wäre, nur für die einfachen Silicate (im Sinne Vernadsky's, diese Zeitschr. 34, 37) Anwendung finden könnte. Für die Derivate complexer Kieselsäuren (Alumo-Ferri-Borsilicate und Verwandte) hätte sie niemals Gültigkeit. Ist der Granat ein Alumosilicat, so ist er das Calciumsalz einer complexen Alumokieselsäure, und die Zusammensetzung der aus ihm erhaltenen Kieselgallerte lehrt uns nichts, auch wenn sie eine Verbindung im üblichen Sinne wäre; ebenso wie der Wassergehalt der Wolframsäure, welche man aus dem Cadmiumborowolframat darstellen kann, von keiner Bedeutung für die Kenntnis der complexen Borowolframsäure ist.

Thaumasit. Nach Lindström sollte das Mineral nur Krystallwasser enthalten, weil es schon bei 100° Wasser langsam verlor. Penfield und Pratt glaubten, daß 13 Mol.  $H_2O$  Krystallwasser, die zwei anderen Moleküle Constitutionswasser darstellen, welche bei vier verschiedenen Temperaturen entweichen, was auf die Existenz vier unabhängiger OH-Gruppen hindeutet. Verf. hat, wie Penfield und Pratt, Thaumasit von West-Paterson, N. J., untersucht. Der gesamte Wassergehalt betrug 42,80% (Penfield und Pratt fanden 42,72%). Die Resultate des Verfs. stimmen nicht mit jenen von Penfield und Pratt überein. Bei 112° während vier Stunden erhitzt, verliert der Thaumasit 12,83%. Wird die Erhitzung noch zwei Stunden fortgesetzt, so steigt der Gewichtsverlust auf 17,89%. Wird nun das Pulver mit einem Platindraht vorsichtig umgerührt und weiter sieben Stunden bei derselben Temperatur erwärmt, so beträgt das entwichene Wasser 36,89%. Das Gleichgewicht scheint dann erreicht zu sein, weil eine Erhitzung von weiteren 15 Stunden keine merkliche Gewichtsänderung bedingte. Eine neue Substanzmenge wurde auf 158°—160° erwärmt; das entweichende Wasser ist 39,85%. Da  $\frac{1}{15}$  des gesamten Wassers 2,85% entspricht, so erhellt es, daß der untersuchte Thaumasit bei 112° 12,94 Mol.  $H_2O$ , bei 158°—160° 13,98 Mol.  $H_2O$  verliert. Das letzte Wassermolekül entweicht etwas schwerer. Neues Material bei 205° während 5 Stdn. erhitzt, verlor 41,73%, durch weitere fünfstündige Erhitzung stieg der Wasserverlust auf 41,94% und durch andere fünf Stunden auf 42,07%. Der Versuch wurde dann abgebrochen; das Mineral hatte kleine Kügelchen gebildet, deren inneren Teile sicher eine niedrigere Temperatur als die äußeren erreichten, so

daß eine vollständige Entwässerung unmöglich war; sie trat bei  $240^{\circ}$ — $250^{\circ}$  nahezu vollkommen ein. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß die Wassermenge, welche bei  $205^{\circ}$  in einer gegebenen Zeit entweicht, von der angewandten Substanzmenge abhängt, und ferner, daß die Wassermenge, welche bei jener Temperatur nicht abgegeben wird, kleiner ist, wenn man das Mineral nicht direct auf  $205^{\circ}$ , sondern vorher auf  $112^{\circ}$ , dann auf  $158^{\circ}$  und endlich auf höhere Temperatur erhitzt. Man hat also in der Entwässerung des Thaumatis Erscheinungen, welche jenen analog sind, die Juttke (Inaug.-Dissert. Berlin 1887) bei den Alaunen beobachtet hat. Jedenfalls erweist sich die Methode des Verf., die Minerale in einem Luftstrome zu erhitzen, vorteilhafter als die gewöhnliche, nach welcher die Substanzen im Luftbade entwässert werden.

Nach Verf. verliert also der Thaumazit von West-Paterson 13  $H_2O$  bei  $112^{\circ}$ , ein weiteres Molekül bei  $158^{\circ}$ — $160^{\circ}$  und das letzte etwas oberhalb  $200^{\circ}$ . Die Unterscheidung von vier nicht abspaltbaren Hydroxylen, wie dies Penfield und Pratt taten, ist also ganz unhaltbar. Man kann nicht behaupten, daß das letzte Wassermolekül in zwei Theilen entweicht, weil die Menge, welche bei  $205^{\circ}$  im Mineral blieb, nicht  $\frac{1}{2} H_2O$  entspricht und übrigens von den Versuchsbedingungen stark beeinflußt ist. Ferner erinnert Verf. an die Versuche von Pratt (über den Pirssonit), von Brauner (über Cerosulfat-oktohydrat), von Dobrovolsky (über Borax), aus welchen hervorgeht, wie hartnäckig die letzten Spuren des Krystallwassers gebunden bleiben. Bekanntlich verlieren einige Silicate (Serpentin, Prehnit usw.) die größte Menge ihres Wasserstoffes schon bei Rotglut, während die letzten Spuren nur vor dem Gelasse entweichen. In diesen Fällen glaubt Verf., daß die Unmöglichkeit, eine Substanz vollkommen bei einer Temperatur zu entwässern, bei welcher fast alles Wasser verloren wird, besonders von dem Zusammenballen der Substanz und von der verschiedenen Entfernung von den Tiegelwänden verursacht ist. Diese Tatsachen verhindern es, daß alle Teile des Minerals dieselbe Temperatur annehmen. Zum Teil, besonders für die bei sehr hohen Temperaturen ausgeführten Entwässerungen, kann es sich auch um Occlusionserscheinungen handeln, welche jenen analog sein können, die in der Zerstörung einiger Nitate, in der Reduction einiger Oxyde usw. bekannt sind.

Die 13 Wassermoleküle, welche der Thaumazit bei  $112^{\circ}$  verliert, sind sicher als Krystallwasser zu betrachten. Die zwei anderen Moleküle, welche bei etwas höherer Temperatur entweichen, sind nach Verf. ebenfalls Krystallwasser. Sehr zahlreich sind die Hydrate, besonders jene, welche eine gewisse Anzahl von Krystallwassermolekülen enthalten und bei  $100^{\circ}$  die bedeutendste Menge ihres Wassers verlieren, während ein oder zwei Moleküle erst bei beträchtlich höherer Temperatur entweichen, ohne daß man nur aus dieser Tatsache auf die Existenz von Constitutionswasser schließen. Und dies kann man noch weniger im Falle des Thaumatis tun, wenn man bedenkt, daß er sein letztes Wassermolekül wenig oberhalb  $200^{\circ}$  verliert, während die Entwässerung des Messelits von Muthmann (diese Zeitschr. 17, 93), welcher nur Krystallwasser enthält, bei  $270^{\circ}$  beginnt und nur nach einem fortgesetzten Erhitzen bei dunkler Rotglut vollständig ist.

Der Thaumazit, welcher bei  $112^{\circ}$  13  $H_2O$  verloren hatte, nahm in einer mit Feuchtigkeit gesättigten Umgebung wieder auf:

nach Stunden	17	41	71	239	478
% Wasser	11,59	12,96	13,41	14,92	14,96.

11,40 %  $H_2O$  entsprechen 4, 15,68 % 5,5 Mol.  $H_2O$ , und daher sieht man, daß vier der 13 entwichenen Moleküle sehr schnell und 1,5 weitere Moleküle nur sehr langsam wieder aufgenommen werden. Man erhält also eine Verbindung mit 7,5  $H_2O$ .

Der während 15 Stdn. bei 205° und dann drei Stunden bei 250° erhaltene Thaumazit nahm wieder auf:

nach Stunden	5	17	71	162	280
% Wasser	11,22	12,88	17,27	18,22	19,18
nach Stunden	336	471	615	737	1000
% Wasser	19,66	20,52	21,40	21,63	21,55.

11,40 % entsprechen 4  $H_2O$ , 17,10 6  $H_2O$ , 19,95 7  $H_2O$ , 21,38 7,5  $H_2O$ . Auch in diesem Falle werden 4  $H_2O$  sehr schnell, dann weitere 2  $H_2O$  langsam und endlich noch 1,5  $H_2O$  sehr langsam wieder aufgenommen. Man kommt, wie früher, zu einer Verbindung mit 7,5  $H_2O$ , und dies zeigt, daß der Verlust der zwei Moleküle  $H_2O$ , welche erst oberhalb 112° entweichen, die Eigenschaften des Minerals nicht wesentlich ändert.

Die Formel des Thaumazits ist daher  $CaSiO_3.CaCO_3.CaSO_4 + 15H_2O$  zu schreiben, und dieses Mineral stellt ein tetragenes Salz im Sinne Meyerhoffer's (Zeitschr. f. anorg. Chem. 1903, 34, 145) dar und gehört zu jenen, welche durch drei Salze ausdrückbar sind.

Epidot. Dieses Mineral enthält Constitutionswasser. Vgl. diese Zeitschr. 43, 405.

Prenit. Auf Grund der Untersuchungen verschiedener Forscher wurde allgemein angenommen, daß dieses Mineral Constitutionswasser enthält.

Tammann (Zeitschr. für phys. Chem. 27, 323) glaubt dagegen, daß das Wasser in fester Lösung anwesend ist. Verf. hat neue Versuche an sehr reinem, ganz blaßgrünlichem Prenit von Drio le Pallo angestellt und die ältere Ansicht bestätigt gefunden. Im feuchten Luftstrom sind die Gewichtsverluste folgende: bei 150° 0,10, bei 265° 0,10, bei 349°—351° 0,12, bei 390° 0,13, bei 430° 0,13 %. Man hat also dasselbe Verhalten wie beim Epidot; man kann sagen, daß kein merklicher Gewichtsverlust zwischen 150° und 430° stattfindet, daß das Wasser nur bei sehr hoher Temperatur entweicht und alsdann das Mineral zerstört ist. Die Resultate Tammann's sind leicht zu erklären. Zahlreiche Prenite enthalten nach den Analysen eine größere Menge Wasser, als die Formel  $H_2Ca_2Al_2Si_3O_{12}$  verlangt, und dies sind genau jene, welche Wasser auch bei relativ niedrigen Temperaturen abgeben. Das überschüssige Wasser kann eingeschlossen sein, und dann sind verschiedene Temperaturen nötig, um es zu entfernen, in Rücksicht auf den verschiedenen Widerstand der Wände der Räume, welche es enthalten. Das überschüssige Wasser kann auch gelöst sein, und in Übereinstimmung mit dieser zweiten Möglichkeit wird es kontinuierlich weggetrieben, ohne daß sein Entweichen eine Veränderung der Durchsichtigkeit usw. der Prenitkrystalle bedingt. Es ist noch zu bemerken, daß, wenn man von der gesamten Wassermenge jene substrahiert, welche unter der dunklen Rotglut entweicht, man Zahlen erhält, welche in besserem Einklang mit den von der Formel verlangten stehen, wie dies Verf. an Beispielen zeigt.

Wenn wir die Existenz einer kleinen und veränderlichen Menge von gelöstem Wasser im Prenit annehmen, werden die Resultate Tammann's ohne

weiteres erklärt. Man sieht aber, daß Tammann nicht Recht hatte, als er glaubte, aus dem Verhalten eines Minerals über  $H_2SO_4$  von wechselnder Concentration bei Zimmertemperatur, unter welchen Umständen meist sehr kleine oder kleine Wassermengen abgegeben werden, schließen zu können, daß dasselbe Verhalten auch bei höherer Temperatur und für das gesamte Wasser gilt. Dies geht ganz klar aus zahlreichen Versuchen des Verfs. hervor; übrigens hatte van Bemmelen (Recueil Travaux chim. des Pays-Bas et de la Belgique 1888, 7, 63) schon seit langer Zeit gefunden, daß colloidale Substanzen sich bei höherer Temperatur in krystallinische Körper umwandeln, welche sich dann in bezug auf die Entwässerung ganz anders verhalten als bei gewöhnlicher Temperatur, bei welcher sie colloidal sind.

Chrysotil, edler Serpentin, Bowenit. Der Wassergehalt des Chrysotils von Reichenstein hängt beträchtlich von der Dampfspannung des Raumes ab, in welchem sich das Mineral befindet. Über conc.  $H_2SO_4$  (Dichte 1,835) wird Wasser abgegeben:

nach Stunden	2	6	25	73	121
Gewichtsverlust	1,74	1,98	2,18	2,31	2,18 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> .

Wird jetzt der so zum Teil entwässerte Chrysotil unter einer Glocke über Wasser gebracht, so absorbiert er sehr schnell das verlorene Wasser und noch eine nahezu gleiche Menge:

nach Stunden	4	25	73
Zunahme des ursprünglichen Gewichts	0,24	2,03	2,03 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> .

Im feuchten Luftstrome beobachtet man bei zunehmender Temperatur folgende Gewichtsverluste:

<i>T</i>	125 <sup>0</sup>	250 <sup>0</sup>	320 <sup>0</sup>	395 <sup>0</sup>	480 <sup>0</sup>
Abgegeb. Wasser	2,62	2,87	3,18	3,35	3,32 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> .

Gesamtes Wasser (direct bestimmt) 15,40<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Bei dem edlen Serpentin der Eyres-Halbinsel und dem Bowenit aus Neu-Seeland hat man, immer im feuchten Luftstrom:

Edler Serpentin:

<i>T</i>	115 <sup>0</sup>	172 <sup>0</sup>	275 <sup>0</sup>	320 <sup>0</sup>	390 <sup>0</sup>	477 <sup>0</sup>
Abgegeb. Wasser	0,84	0,95	0,99	1,09	1,12	1,12 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> .

Bowenit:

<i>T</i>	115 <sup>0</sup>	160 <sup>0</sup>	250 <sup>0</sup>	300 <sup>0</sup>	395 <sup>0</sup>	440 <sup>0</sup>	465 <sup>0</sup>
Abgegeb. Wasser	0,28	0,47	0,59	0,69	0,76	0,81	0,84 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> .

Wird der Bowenit bei etwas höherer, mit den zur Verfügung des Verfs. stehenden Mitteln nicht genau bestimmbarer Temperatur erhitzt, so steigt der Gewichtsverlust nicht merklich; bei noch höherer Temperatur entweicht plötzlich fast alles Wasser, wenn man dafür sorgt, von Zeit zu Zeit das Mineralpulver umzurühren. Gesamtes Wasser 13,20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Die erwähnten Versuche bestätigen nicht jene von Rammelsberg, welcher gefunden zu haben glaubte, daß der Serpentin bei 440<sup>0</sup> die Hälfte seines Wassers verliert, wohl aber jene von Clarke und Schneider. Die drei untersuchten Mineralien enthalten mehr Wasser als die Formel  $H_4Mg_3Si_2O_9$  verlangt; wird die Wassermenge subtrahiert, welche bis 500<sup>0</sup> ca. entweicht, so erhält man Zahlen, welche mit der Formel gut übereinstimmen. Das Wasser,



welches unter 500° ca. weggetrieben wird, ist als gelöst zu betrachten; es entweicht continuierlich und beeinflußt die Durchsichtigkeit der Mineralien nicht. Im edlen Serpentin und im Bowenit ist es in kleinerer Menge vorhanden als im Chrysotil; auch beim letzteren übt das Entweichen dieses Wassers keinen Einfluß weder auf sein Aussehen (Farbe, Glanz usw.), noch auf seine optischen Eigenschaften aus. Es ist aber möglich, daß ein Teil dieses Wassers im Chrysotil nicht gelöst, sondern von den Mineralfasern absorbiert ist, wie es analog bei den Seidenfasern der Fall ist, welchem der Chrysotil nicht unähnlich im Aussehen ist.

Da das Wasser der Serpentinmineralien — wenigstens nach den bisherigen Studien — alles zusammen abgegeben wird, ist es nicht möglich, Schlüsse über die Rolle der verschiedenen Wasserstoffatome zu ziehen. Der Verf. kritisiert die Arbeit von Frau Silvia Hillebrand (diese Zeitschr. 45, 601), welche im Chrysotil (von einer Säure  $Si_4O_{13}H_{10}$  stammend) und im Bowenit bzw. im dichten Serpentin (beide Salze der Säure  $Si_4O_{12}H_8$ ) »den ersten Fall von Isomerie an Mineralen« erkannt zu haben glaubt. Der Verf. bemerkt, daß der verschiedene Wasserstoffgehalt der von den genannten Mineralien erhaltenen »Säuren« wahrscheinlich nicht von einer Verschiedenheit in der chemischen Constitution, sondern vielmehr von einer ungleichen Textur abhängig ist. Tatsächlich hat der edle Serpentin Säuren mit 23,02 und 22,70 %  $H_2O$ , der zähe Bowenit solche mit 26,64 %  $H_2O$  geliefert; der faserige Chrysotil hat eine Säure mit 27,20 bis 27,80 %  $H_2O$  gegeben, während der Antigorit mit einer schieferigen Structur einmal eine Säure mit 22,79 %  $H_2O$  wie der Bowenit, in einem anderen Versuche eine mit 25,49 %  $H_2O$ , d. h. viel näher der Chrysotylsäure, lieferte.

Pyrosmalith (und Friedelit). Nach Besprechung der früheren Ansichten und Versuche bemerkt Verf., daß neue Analysen nicht zu einer besseren Kenntnis der Constitution dieser Mineralien führen können, weil die meisten bisherigen Analysen ziemlich gut übereinstimmen. Aus ihnen wurden ganz verschiedene Formeln berechnet, weil die Chlormenge immer als Grundlage der Berechnungen benutzt wurde, und es ist offenbar, daß kleine Abweichungen im Chlorgehalte zu ganz verschiedenen Verhältnissen der Bestandteile führen können. Der Verf. hat neue Versuche am Pyrosmalith von Nordmarken angestellt. Die Krystalle zeigten gewöhnlich die Combination  $\{2\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $\{111\}$ , manchmal auch mit sehr schmalen und nicht gut meßbaren Flächen von  $\{100\}$  und  $\{22\bar{1}\}$ . Spaltblättchen nach der Basis boten keine optischen Anomalien. Die Schiffe nach dem Prisma zeigten keinen Pleochroismus, wenn sie sehr dünn sind; an den dickeren wurde beobachtet: sehr hellamethystfarben in der Richtung der Hauptaxe, kastanienbraun senkrecht dazu an einer seltenen Varietät, von hellrötlichbrauner oder sehr heller Amethystfarbe, je nachdem sie im reflectierten oder im durchfallenden Lichte gesehen wird. Wenn ein ganzer Krystall oder ein nicht zu kleines Stück in einem Röhrchen erwärmt wird, zerfällt der Krystall oder das Stück nach einem Moment heftig in zahlreiche, der Basis parallele Blättchen. Der Pyrosmalith von Nordmarken erlitt über  $CaCl_2$  oder  $H_2SO_4$  einen unbedeutenden Gewichtsverlust (0,05 %); diese so kleine Wassermenge wurde vom Verf. als hygroskopisch betrachtet. Das so getrocknete Mineral zeigt, im trockenen Luftstrome erhitzt, folgende Gewichtsverluste: bei 105°—110° 0,02 %, bei 160° 0,07 %, bei 220°—225° 0,13 %, bei 235° 0,15 %, bei 272° 0,18 %, bei 290° 0,24 %, bei 345° 0,51 %, bei 405° 2,10 %. Bis 160° ist keine Veränderung in der Farbe des Pulvers zu bemerken, aber schon bei 220° bis 225° sieht man eine sehr deutliche Farbenänderung, welche immer kräftiger

wird, bis nach der Erhitzung auf  $405^{\circ}$  das Pulver dunkelkastanienbraun erscheint. Die Farbenänderung wird durch eine Oxydation des Eisens und des Mangans verursacht, was aus der Tatsache hervorgeht, daß, wenn man oberhalb  $220^{\circ}$  erhitzten Pyrosmalith mit Salzsäure behandelt, eine Chlorentwicklung entsteht. Diese Resultate stehen mit jenen Gorgeu's (diese Zeitschr. 11, 188) in Widerspruch; nach Gorgeu sollte der Pyrosmalith erst in der Nähe der dunkeln Rotglut braun werden, aber der Verf. hat seine Versuche wiederholt und immer dasselbe Resultat erhalten. Die Oxydation findet statt, auch wenn die Erhitzung nicht in feuchter Luft, sondern in einem Strome von sehr sorgfältig getrockneter Luft (mittels  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) ausgeführt wird. Vielleicht ist die Oxydation im letzten Fall noch stärker, weil Gewichtszunahmen nur immer nach jeder Erhitzung beobachtet wurden (von  $0,13\%$  bei  $235^{\circ}$ , von  $0,10\%$  bei  $252^{\circ}$  und von  $0,10\%$  bei  $280^{\circ}$ ). Die leichte Oxydierbarkeit des Eisens und des Mangans macht es

wahrscheinlich, daß diese Elemente im Mineral als einwertige Gruppe  $(\overset{\text{II}}{\text{R.OH}})'$  anwesend sind. Weder am Rhodonit, noch am Tephroit hat Verf. eine solche leichte Oxydierbarkeit des Mangans beobachtet; ein heftiges Glühen während einer Stunde bedingt im Rhodonit nur eine teilweise Oxydation. Diese findet dagegen leicht in den Mineralien statt, welche  $(\overset{\text{II}}{\text{Mn.OH}})'$ -Gruppen enthalten, wie es aus den Versuchen Hj. Sjögren's (diese Zeitschr. 10, 113) über die basischen Manganarsenaten Nordmarkens hervorgeht. Wird im Pyrosmalith und

Friedelit die Anwesenheit von  $(\overset{\text{II}}{\text{R.OH}})'$ -Gruppen angenommen, so ist auch die Rolle, welche das Chlor in diesen Mineralien spielt, aufgeklärt; es ist als ein

Vertreter des Hydroxyls zu betrachten, welches  $(\overset{\text{II}}{\text{R.Cl}})'$ -Gruppen bilden kann, die imstande sind, die  $(\overset{\text{II}}{\text{R.OH}})'$ -Gruppen zu ersetzen. Die Möglichkeit, daß das Chlor in unseren Mineralien den Sauerstoff oder das Hydroxyl ersetzt, war schon von Hamberg (diese Zeitschr. 19, 100) geäußert, aber nicht weiter verfolgt worden; er bemerkte selbst, daß gegen diese Möglichkeit die Tatsache spricht, daß beide Mineralien nahezu die gleiche Chlormenge enthalten. Der Verf. bemerkt, daß dem nicht so ist; die Analysen zeigen  $\text{Cl}$  zwischen 2,36 und  $4,88\%$  wechselnd, und übrigens ist die isomorphe Vertretung von Chlor und Hydroxyl an verschiedenen Mineralien (Apatit, Svabit, Adelit, Connellit, Zunyt, Nasonit, Ganomalit usw.) nicht zu bestreiten. Wird das  $\text{Cl}'$  mit dem Wasser vereinigt, so erhält man aus allen bekannten Analysen des Friedelits und des Pyrosmaliths für das Verhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{RO} : \text{H}_2\text{O}$  Zahlen, welche nur wenig von  $4 : 1,33 : 4$  abweichen, was zur Formel  $3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{RO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  führt. Es ist sehr wahrschein-

lich, daß das gesamte Eisen bzw. Mangan in den Gruppen  $(\overset{\text{II}}{\text{R.OH}})'$  existiert, wie dies aus der Tatsache hervorgeht, daß jene Elemente vollkommen oxydiert werden können. Unter dieser Voraussetzung wird die Constitutionsformel des

Pyrosmaliths und des Friedelits  $(\text{SiO}_3)_3[\overset{\text{II}}{\text{R}}(\text{OH}, \text{Cl})]_4\text{H}_2$ . Im Einklang mit dieser Formel enthält der Pyrosmalith noch Wasser, wenn das Mineral eine sehr starke Oxydation erlitten hat, und dieses Wasser muß eine andere Rolle spielen, als jenes, welches direct an das Eisen und das Mangan gebunden ist. Pyrosmalith und Friedelit wurden bis jetzt als Orthosilicate betrachtet, während die Formel des Verfs. diese Mineralien unter die Metasilicate stellt. Man könnte einwenden, daß die Analogien, welche zwischen dem Pyrosmalith und den Glimmern bestehen, vermindert werden, weil die Glimmer gewöhnlich Orthoverbindungen

sind. Der Verf. hält dem entgegen, daß es Glimmer (Lepidolith und Alurgit) gibt, die genau die Formel eines Metasilicates besitzen, und ferner, daß das Grundrhomboëder des Pyrosmaliths und des Friedelits nicht sein Analogon unter den gewöhnlichsten Biotitformen findet. Auch die Ähnlichkeiten, welche nach Tschermak zwischen dem Pyrosmalith, dem Friedelit und den Chloriten bestehen, werden von der neuen Formel nicht berührt.

Ekmanit (nicht Ekmannit, weil das Mineral zu Ehren des Herrn Ekman benannt wurde). Dieses Mineral wurde von Hamberg als ein chlorfreier Pyrosmalith betrachtet, auf Grund der Analysen Igelström's, welcher die Formel  $4RO \cdot 3SiO_2 \cdot 3H_2O$  vorgeschlagen hatte. Verf. hat den Ekmanit von Brunsjö untersucht. Das gesamte Wasser (direct bestimmt) beträgt 8,33%; dieser Wert ist erheblich niedriger, als die angegebene Formel verlangt ( $10,34\% H_2O$ , wenn  $R = Fe$  gesetzt wird). Bei vermindertem Druck über conc.  $H_2SO_4$  verliert der Ekmanit nach vier Stunden 0,75%; dieser Gewichtsverlust steigt nach 24 Stunden auf 0,78%. Wird der so behandelte Ekmanit in einen mit Wasserdampf gesättigten Raum gebracht, so wird der Wasserverlust nach einer Stunde auf 0,03% vermindert, nach zwei Stunden ist eine Zunahme des ursprünglichen Gewichtes von 0,40% eingetreten, welche nach 17 Stunden 0,26% beträgt. Der Versuch wurde nicht fortgesetzt. Bei  $100^\circ$  im trockenen Luftstrome erhitzt, verliert der Ekmanit  $2,44\% H_2O$ , ohne die kleinste Farbenänderung zu erleiden; bei  $175^\circ$  steigt der Wasserverlust auf 3,40%. Erst oberhalb  $200^\circ$  beginnt die Oxydation durch eine immer stärkere Farbenveränderung sich zu offenbaren, und gleichzeitig setzt das Entweichen des Wassers sich fort. Das Gesagte beweist, daß der Ekmanit ein vom Pyrosmalith ganz verschiedenes Verhalten zeigt und daß die beiden Mineralien nicht verwandt sein können. Wenigstens das Wasser, welches unter  $200^\circ$  entweicht, ohne daß das Mineral irgendeine Veränderung erleidet, kann nicht zur Constitution des Ekmanits gehören; der Rest aber beträgt nur 5,23%, d. h. nahezu die Hälfte des Wassers, welches die Formel von Igelström verlangt. Übrigens enthält der Ekmanit eine ziemlich beträchtliche Menge von Sesquioxiden, welche man nicht, wie es Igelström tat, unberücksichtigt lassen kann, so daß die erwähnte Formel auch aus diesem Grunde unhaltbar erscheint. Auf Grund der Analysen Igelström's ist der Ekmanit sehr wahrscheinlich als ein Chlorit zu betrachten, welcher eine Zusammensetzung besitzt, welche zwischen jenen des Stilpnomelans und des Diabantits liegt und dem letzteren Mineral sehr nahesteht.

Xanthophyllit. Alle Analytiker haben in diesem Mineral eine beträchtliche Wassermenge gefunden; nur Knop hat viel kleinere und wechselnde Werte erhalten und deshalb angenommen, daß der Glühverlust nicht Constitutionswasser darstellte, um so mehr, als das Mineral zahlreiche Flüssigkeitseinschlüsse enthält. Der wachsgelbe Xanthophyllit von der Schischimskaja Gora zeigt, im trockenen Luftstrome erhitzt, folgende Gewichtsverluste:

	bei $130^\circ$	bei $240^\circ$	bei $256^\circ$	bei $350^\circ$	bei $450^\circ$
Gewichtsverlust	0,49	0,34	0,37	0,54	0,64%

Wird die Temperatur noch höher, so nimmt der Gewichtsverlust noch weiter zu; durch Erhitzen in einem kleinen Porzellantiegel über einen Bunsenbrenner kann man bis  $4,98\% H_2O$  verjagen. Vor dem Gebläse in einem Platintiegel beträgt dagegen der totale Gewichtsverlust 5,40%. Diese Ver-



suche, welche zahlreiche Male wiederholt wurden, erklären die im Wassergehalte des Xanthophyllits beobachteten Schwankungen; die kleinere von Knop und seinen Schülern beobachtete Wassermenge (4,35—2,5%) entspricht ziemlich gut der Menge, welche der Verf. durch Erhitzen im Platintiegel über einen Bunsenbrenner gefunden hat (4,98%). Dieses Wasser, welches kontinuierlich von ziemlich niedriger Temperatur an bis zum Anfang des Rotglühens entweicht, kann nicht zur Constitution des Minerals gehören; es ist zum Teil als gelöst, zum Teil als eingeschlossen zu betrachten (der Verf. hat die Beobachtungen Knop's über die Wassereinschlüsse bestätigt). Der Rest des Wassers, welcher plötzlich bei sehr hoher Temperatur entweicht, muß dagegen als Constitutionswasser gelten. Der Verf. zeigt, daß aus den bekannten Analysen des Xantho-

phyllits die Formel  $H_2O.5\overset{II}{RO}.3\overset{II}{Al}_2O_3.2\overset{II}{Si}O_2 + H_2O$  (ca.) folgt. Die Menge des gelösten und eingeschlossenen Wassers ist natürlich wechselnd und entspricht nur annähernd 1 Mol. Bekanntlich wird der Xanthophyllit durch das Erhitzen in zwei Teile zersetzt, von welchen einer in  $HCl$  unlöslich ist und die Zusammensetzung eines Spinells zeigt. Die Formel des Xanthophyllits könnte man daher in folgender Weise deuten:  $H_2\overset{II}{R}_2\overset{II}{Si}_2O_7.3\overset{II}{R}\overset{II}{Al}_2O_4 + H_2O$  (ca.).

Analog kann man für den Brandisit die Formel  $H_2\overset{II}{R}_2\overset{II}{Si}_2O_7.2,5\overset{II}{R}\overset{II}{Al}_2O_4 + 0,75H_2O$  (ca.) berechnen, welche die Zahlen unter I. verlangt, während die Analyse von Sipöcz in II. wiedergegeben ist (nach Vereinigung von  $CaO$  und  $FeO$  in  $MgO$  und Umrechnung auf 100).

	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$MgO$	$H_2O$
I.	20,49	43,35	30,84	5,35
II.	20,46	43,47	34,56	5,64

Für den Clintonit wäre die Formel  $H_2\overset{II}{R}_2\overset{II}{Si}_2O_7.2,33\overset{II}{R}\overset{II}{Al}_2O_4 + H_2O$  (ca.), welche in guter Übereinstimmung mit den Analysen Brush's und in minder guter mit jener Sipöcz's steht.

Kieselzinkerz. Die Formel dieses Minerals wird von Rammelsberg, Wiik, Vernadsky u. a.  $Zn_2SiO_4.H_2O$ , von Groth  $(Zn.OH)_2SiO_3$  geschrieben. Das sardinische Kieselzinkerz mit 7,66%  $H_2O$  zeigt, im feuchten Luftstrome erhitzt, folgende Gewichtsverluste:

	bei 110°	200°	255°	300°	340°
Gewichtsverlust	0,05	0,28	0,67	4,17	4,87%
	bei 380°	382°	400°	427°	430°
Gewichtsverlust	3,32	3,54	3,78%		
	bei 440°	444°	450°—455°	460°	480°
Gewichtsverlust	3,76	3,76	3,85	3,93	3,94%

Bei einer weiteren, nicht genau bestimmbareren Temperaturerhöhung erfuhr der Gewichtsverlust keine bedeutende Zunahme, und ein neuer schneller Wasserverlust findet nur beim Rotglühen statt. Zwischen ca. 430° und 500° kann man sagen, daß kein Wasser entweicht, weil die verschiedenen gefundenen Werte unregelmäßig sind, eine größte Differenz von nur 0,17% zeigen und jede an neuer Substanz erhalten wurde. Das Wasser des Kieselzinkerzes zerfällt also in zwei Teile: der eine entweicht kontinuierlich bis ca. 500°, ohne daß die Krystalle ihre Durchsichtigkeit verlieren (Verf. hat den Versuch von Fock bestätigt, nach welchem die Kieselzinkerzkrystalle, bei 340° erhitzt, durchsichtig



bleiben, obwohl sie bei jener Temperatur nach dem Verf. 1,87%  $H_2O$  verloren haben); es handelt sich also um gelöstes Wasser. Der zweite Teil des Wassers wird nur bei sehr hoher Temperatur frei, und dann ist das Mineral zerstört; er ist als Constitutionswasser zu betrachten und beträgt am untersuchten Material 3,73%  $H_2O$ , während  $\frac{1}{2}H_2O$  nach der Formel  $2ZnO.SiO_2.H_2O$  3,78% entspricht. Das Constitutionswasser des Kieselzinkerzes ist also die Hälfte ca. des gesamten Wassers, und um dies zu zeigen, muß die Formel dieses Minerals  $H_2O.2SiO_2.4ZnO + H_2O$  geschrieben werden. Die neue Formel des Kieselzinkerzes kann sehr einfach als ein basisches Diorthosilicat mit 4 Mol. gelösten Wassers gedeutet werden, d. h.  $Zn_2[Zn.OH]_2Si_2O_7 + H_2O$  (ca.). Diese Formel erklärt, warum Klineödit  $Ca(OH).Zn(OH).SiO_3$  und Kieselzinkerz keine kristallographische Ähnlichkeit zeigen, was wenig verständlich wäre, wenn das Kieselzinkerz die Formel  $Zn(OH).Zn(OH).SiO_3$  hätte; sie erklärt uns auch, warum Bertrandit  $Be_2[Be.OH]_2Si_2O_7$  und Kieselzinkerz die engen kristallographischen Beziehungen zeigen, welche von Vrba zuerst hervorgehoben wurden. Verf. schlägt zwei neue Aufstellungen vor, welche einfachere Symbole als bei Vrba bieten und eine gute Übereinstimmung in den kristallographischen Constanten zeigen. Folgende Tabelle enthält die Symbole nach der Aufstellung von Bertrand, von Vrba und vom Verf. I. und II.:

Bertrand	{100}	{010}	{001}	{310}	{110}	{130}	{031}	{021}	{011}
Vrba	{100}	{001}	{010}	{901}	{301}	{101}	{043}	{021}	{041}
Verf. I.	{001}	{100}	{010}	{103}	{101}	{301}	{320}	{110}	{120}
Verf. II.	{010}	{100}	{001}	{160}	{120}	{320}	{301}	{201}	{101}
Bertrand	{049}	{102}	{162}						
Vrba	{091}	{380}	{386}						
Verf. I.	{290}	{041}	{641}						
Verf. II.	{409}	{011}	{311}						

Die neue Aufstellung I. hat den Vorteil, daß das an Bertrandit und Kieselzinkerz gewöhnlich vorherrschende Pinakoid an beiden Mineralien dasselbe Symbol erhält, die Axenverhältnisse sind sehr nahestehend<sup>1)</sup> und die Ebene der optischen Axen, sowie die spitze Mittellinie besitzen dieselbe Orientierung. Ein Nachteil ist aber, daß die polare Axe im Kieselzinkerz mit  $c$ , im Bertrandit mit  $b$  zusammenfällt. Bei der zweiten Aufstellung ist  $c$  an beiden Mineralien polare Axe, aber die Symbole werden etwas weniger einfach und auch die Axenverhältnisse stimmen weniger überein. Jedenfalls tritt der Homöomorphismus in den Zonen [010] und [100] sehr deutlich zutage:

	Bertrandit:	Kieselzinkerz:
(001) :	(011) = 27°32' $\frac{1}{2}$	25°32'
: (101)	30 44	31 23
: (201)	49 56	50 39 $\frac{1}{2}$
: (301)	60 43	61 20 $\frac{1}{2}$

Gegen die Ansichten des Verfs. könnte man einwenden, daß das Kieselzinkerz eine constante Zusammensetzung besitzt und ferner, daß es sich in Willemit umwandelt. Verf. bemerkt, daß der Wassergehalt des Kieselzinkerzes

4) Auf Grund der Winkelmessungen von Vrba am Bertrandit hat man:

Kieselzinkerz	$a:b:c = 0,7835:4:0,4778$
Bertrandit I	0,8443:4:0,4794
II	0,8774:4:0,5215

ziemlich bedeutenden Schwankungen unterworfen ist, welche noch größer sind als jene, die man an Mineralien beobachtet hat, welche, wie Natrolith, sicher nicht Constitutionswasser enthalten. Auch in dem typischen Falle vom Magnesiumplatinocyanür war der Unterschied im Wassergehalte der zwei extremsten von Tammann gefundenen Zusammensetzungen nur 1,58%. Was die Umwandlung in Willemit betrifft, so zeigt Verf., daß sie auch mit der neuen Formel leicht zu erklären ist; übrigens hebt Verf. hervor, daß die Pseudomorphosen, wie schon Penfield<sup>1)</sup> bemerkt hat, keinen allzugroßen Wert für die Bestimmung der Constitution der Mineralien haben.

Der Verf. hat seine Resultate durch Versuche am Kieselzinkerz von Granby, Missouri, bestätigt. Er hat gefunden:

bei	420°	450°	500°
Gewichtsverlust	4,87	5,00	5,10%

Das gesamte Wasser war 8,79%; daher ist die bis 500° ca. nicht entwichene Menge 3,69% (ber. 3,78%).

Cordierit. Der von fast allen Analysen gezeigte Wassergehalt des Cordierits ist von Farrington<sup>2)</sup> als zur Constitution des Minerals gehörig angesehen worden. Weibull<sup>3)</sup> ist der Ansicht, daß das Wasser nur in den Umwandlungsproducten des Cordierits anwesend ist. Am sehr reinen Cordierit von Orijärvi, welcher ganz frisch war (unter dem Mikroskope konnte Verf. nur längs einiger Risse Umwandlungsproducte in unbedeutender Menge beobachten), fand Verf. für die Entwässerung im feuchten Luftstrome:

bei	425°	205°	270°	320°	400°
Gewichtsverlust	0,08	0,13	0,238	0,27	0,34%
Gesamtwasser:	1,69%				

Der Cordierit von Orijärvi zeigt ein Verhalten, welches jenem der Mineralien mit Constitutionswasser sehr ähnlich ist, und man könnte daher glauben, daß der Cordierit zu ihnen gehört. Daß dem nicht so ist, geht aus der Tatsache hervor, daß die Farrington'sche Formel  $H_2O \cdot 4(Mg, Fe)O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 10SiO_2$  1,51%  $H_2O$  verlangt; wenn wir von dem Gesamtwasser des Cordierits die Menge des Wassers abziehen, welches bis 400° entweicht, so bleibt eine bedeutend kleinere Menge als die berechnete. Ferner hat Farrington gefunden, daß der Cordierit von Guilford (mit 4,62%  $H_2O$ ) sein Wasser in zwei gleiche Teile, bei 300° und beim Rotglühen, abgibt, während der Cordierit von Orijärvi mit ebensoviel Wasser sich ganz anders verhält; die von Weibull untersuchte Varietät von Långfall zeigt wieder ein anderes Verhalten. Jeder dieser Cordierite müßte also eine verschiedene Constitutionsformel haben, was zeigt, daß das Wasser nicht ursprünglich sein kann.

Ziemlich reine, pleochroitische, glasglänzende Bruchstücke aus einem zum Teil umgewandelten Cordierit von Bamle ergaben (im feuchten Luftstrome):

bei	425°	205°	255°	300°	350°	400°	480°
Gewichtsverlust	0,35	0,45	0,56	0,65	0,66	0,75	0,99%
Gesamtwasser:	4,09%						

Auch hier scheint ein großer Teil des Wassers zur Constitution zu gehören; man hat selbst ein Temperaturintervall von etwa 50° mit nahezu keinem Ge-

1) Diese Zeitschr. 33, 527.

2) Diese Zeitschr. 23, 510.

3) Diese Zeitschr. 36, 194.

wichtsverlust. Aber dies zeigt deutlich, daß das Wasser nicht ursprünglich sein kann, weil jener untersuchte Cordierit eine eigene Formel verlangt. Es muß sich um complicierte Umwandlungserscheinungen handeln. Jedenfalls ist es sehr merkwürdig, daß der Cordierit bedeutende Wassermengen aufnehmen kann, ohne daß Veränderungen im Pleochroismus, krystallinen Aussehen usw. hervortreten. So kann man das Mineral von Orijärvi mit 1,69%  $H_2O$  und jenes von Bamle mit 4,09% auf Grund der äußeren Eigenschaften leicht verwechseln. Und auch merkwürdig ist es, daß dieses secundäre Wasser eine große Ähnlichkeit mit dem Constitutionswasser des Serpentin, Bowenits usw. zeigt. Besonders in den letzten 20 Jahren hat man als ursprüngliches Constitutionswasser das wenige Wasser einiger Mineralien betrachtet, welche unter dem Mikroskope keine flüssigen Einschlüsse zeigten und das Wasser nur bei hoher Temperatur entweichen ließen. Nach dem am Cordierit Beobachteten ist die ursprüngliche Natur des Wassers jener Mineralien sehr problematisch.

Diopas. Vergl. diese Zeitschr. 43, 404. Verf. hat seine früheren Bestimmungen am Diopas von der Kirgisen-Steppe durch Versuche am Diopas aus dem französischen Congo kontrolliert und bestätigt gefunden. Im feuchten Luftstrome hat er beobachtet:

bei	115°	260°	335°	385°	435°	480°
Gewichtsverlust	0,10	0,22	0,34	0,77	1,85	4,41%

Bei 335° ist die Farbe noch unverändert, bei 385° ist schon eine kleine Veränderung zu beobachten, welche immer stärker wird.

Cancrinit. Über die Rolle des Wassers im Cancrinit ist nur Weniges bekannt. Rauff glaubt, daß die Schwierigkeit, mit welcher das Mineral in der Hitze zersetzt wird, die Annahme nicht gestattet, daß das Wasser nicht zum Wesen des Minerals gehört; in seiner Cancrinitformel ist das Wasser als Krystallwasser geschrieben. Nach Clarke ist die Rolle des Wassers im Cancrinit zweifelhaft; doch betrachtet er es als Constitutionswasser, und seine Ansicht wurde von den meisten Forschern angenommen. Verf. hat die Entwässerung des Cancrinit von Miass untersucht; das Material war vollkommen frisch, farblos und durchsichtig in den etwas dünnen Spaltblättchen. Als Einschlüsse beobachtete Verf. Hämatitschüppchen und die langen, schwarzen Nadeln, welche schon Rauff bemerkte. Das Pulver des reinen Minerals ist vollkommen weiß. Die Entwässerung bei steigender Temperatur im feuchten Luftstrome vollzieht sich, wie es aus folgenden Angaben hervorgeht:

bei	110°	150°	240°	300°	340°	375°	415°
Gewichtsverlust	0,40	0,55	0,84	1,31	1,84	2,49	2,93%

Das Gesamtwasser beträgt 3,50%.

Diese Resultate zeigen, daß das Wasser aus dem Cancrinit kontinuierlich entweicht, und daß es daher nicht als Constitutionswasser gelten kann, um so mehr als der Dampfdruck im umhüllenden Raum eine nicht unbedeutliche Einwirkung auf den Gewichtsverlust bei einer gegebenen Temperatur ausübt.

Von den zwanzig Cancrinitanalysen, welche im Handbuch von Hintze gesammelt sind, kann man nach dem Verf. nur die Analysen XII und XIII (Rauff, Miass) und XVIII (Clarke, Litchfield) für die Berechnung der Formel des Minerals verwenden; zu diesen gehört auch eine neuere Analyse, welche Clarke und Steiger 1902 veröffentlicht haben. Die vom Verf. mit diesen Analysen angestellten Berechnungen führen zu schwankenden Molekularverhält-



nissen, welche zeigen, daß eine gemeinsame Formel nicht zu berechnen ist. Was das Verhältnis  $SiO_2 : Al_2O_3$  betrifft, so hat man in der Analyse XVIII 2 : 1, in den anderen dagegen 2,09 : 1 bis 2,2 : 1. Man hat also meist, wie beim Nephelin, eine zu große Siliciumdioxydmenge, um den Cancrinit als ein Alumo-disilicat betrachten zu können. Diesen Überschuß könnte man einer Eläolith-beimischung zuschreiben, wie dies nach Clarke für den Litchfielder Cancrinit wahrscheinlich ist, aber er könnte auch von der Anwesenheit einer an Siliciumdioxyd reicheren Säure als die Säure  $H_2Al_2Si_2O_8$  herrühren. Um die Frage zu lösen, hat Verf. den Cancrinit von Miass von neuem analysiert, welcher nach Rauff  $SiO_2 : Al_2O_3 = 2,2 : 1$  zeigt. Der Mittelwert zweier mit allergrößter Sorgfalt, besonders was die genaue Bestimmung der Kieselsäure betrifft, welche im Cancrinit einige Schwierigkeiten darbietet, ausgeführten Analysen ergab:

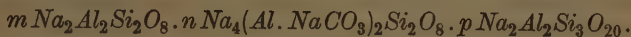
		Mol.-Verh.:	
$SiO_2$	36,25	0,600	4,08
$Al_2O_3$	29,95	0,293	2,00
$Fe_2O_3$	Spur	—	—
$CaO$	6,04	0,018	0,400
$Na_2O$	18,04	0,290	
$K_2O$	0,20	0,002	
$H_2O$	3,50	0,194	4,32
$CO_2$	6,42	0,146	1
	100,40		

Nach dieser Analyse weicht das Verhältnis  $SiO_2 : Al_2O_3$  so wenig von 2 : 1 ab, daß es zweifelhaft bleibt, ob der constatierte Unterschied wirklich existiert und nicht die Folge von Analysenfehlern, Spuren von fremden Substanzen usw. ist. Jedenfalls ist es sehr merkwürdig, daß das von Rauff für den Cancrinit von Miass festgestellte Verhältnis 2,2 : 1 auf 2,04 : 1 herabgedrückt wurde. Machen wir aber auf unsere Erfahrung beim Nephelin aufmerksam, so scheint es angemessen, im Cancrinit neben Gliedern mit dem Verhältnis  $SiO_2 : Al_2O_3 = 2 : 1$  auch andere anzunehmen, in welchen  $SiO_2 : Al_2O_3 > 2$  ist. Bei dieser Gelegenheit kritisiert Verf. die Schlüsse Morozewicz' (diese Zeitschrift 48, 520) über die Constitution des Nephelins; als allgemeine Formel dieses Minerals hat Morozewicz die folgende angenommen:  $Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot nK_2Al_2Si_3O_{10}$ ; seltenere Nepheline bilden eine »basische« Reihe mit der Formel  $4\frac{1}{2}Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot K_2Al_2Si_3O_{10}$ . Verf. ist der Ansicht, daß die Annahme Morozewicz', nach welcher das Kalium allein die Wasserstoff-Ionen der an Siliciumdioxyd reicheren Säure des Nephelins ersetzt, nicht begründet ist. In der Tat beruht diese Hypothese Morozewicz' nur auf bloßen Behauptungen Thugutt's über die Constitution eines von ihm analysierten Zeagonits, welche ganz wertlos sind (man siehe darüber das Original). Wenn man dagegen dem Kalium keine vom Natrium ganz verschiedene Rolle zuschreibt, was auch durch die Tatsache bestätigt ist, daß Kaliophilit  $K_2Al_2Si_2O_8$  nach Verf. die engste Verwandtschaft mit dem Nephelin zeigt<sup>1)</sup>, so kann man für den Nephelin die allgemeine Formel

1) Diese Ansicht habe ich von neuem durch die Untersuchung der Mineralien der Nephelingroup, welche am Monte Somma und am Vesuv vorkommen (siehe meine Mineralogia vesuviana besonders S. 203 f.), sowie durch die Feststellung der wahren Natur des Pseudonephelins von Capo di Bove bestätigt. Ferner hat Wallace (Zeitschrift f. anorg. Chemie 1909, 28, 1) einen Natriumnephelin  $Na_3Al_8Si_3O_{34}$  dargestellt.



$\overset{1}{R_2}Al_2Si_2O_8.n\overset{1}{R_2}Al_2Si_3O_{10}$  vorschlagen. Der Verf. nimmt an, daß diese zwei Verbindungen auch im Cancrinit anwesend sind. Was die Kohlensäure des Cancrinit betrifft, so ist Verf. mit Clarke, Groth u. a. der Ansicht, daß sie an Aluminium als Gruppe  $NaCO_3$  gebunden ist. Das wechselnde Verhältnis  $Na_2Al_2Si_2O_8 : Na_2CO_3$  erlaubt nicht, mit Vernadsky und Morozewicz anzunehmen, daß eine Additionsverbindung  $Na_2Al_2Si_2O_8.A$  (wo  $A = Na_2CO_3$ ) im Cancrinit existiert. Für das Silicat, welches die Gruppe  $Al.NaCO_3$  enthält, glaubt Verf. die einfache Formel  $Na_2(Al.NaCO_3)SiO_4$  annehmen zu können; diese Formel kann verdoppelt werden, um den Vergleich mit den oben genannten Silicaten anschaulicher zu machen. Die allgemeine Formel des Cancrinit wird dann nach dem Verf.:



Der Einfachheit wegen ist das Calcium nicht angegeben, welches das Natrium teilweise ersetzt; in seinen Berechnungen hat Verf. immer  $Ca$  und  $Na$  vereinigt, was um so mehr gerechtfertigt erscheint, wenn man sich erinnert, daß Lemberg einen Natriumcancrinit dargestellt hat.

Katapleit. Sjögren, Rammelsberg u. a. haben das Wasser dieses Minerals als Krystallwasser, Brögger dagegen als zur Constitution zugehörig betrachtet; letztere Ansicht wurde allgemein angenommen. Verf. zeigt, daß die wenigen Versuche Brögger's nicht sichere Schlüsse gestatten, weil Brögger sein Material nur eine Stunde lang bei  $270^\circ$  erhitzt hat, wobei man natürlich keine Sicherheit hat, daß das Gleichgewicht erreicht worden war. Das Wasser, welches oberhalb  $270^\circ$  abgegeben wird (2,16%), wurde von Brögger gleich einem Molekül betrachtet, aber das ist unrichtig, weil 2,16%  $H_2O$  auf Grund der Formel  $Na_2O.ZrO_2.3SiO_2.2H_2O$  nicht 1 Mol.  $H_2O$ , sondern  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$  entspricht. Die Constitutionsformel Brögger's und alle die anderen, welche dieselben Unterschiede in der Rolle des Wassers zu Grunde legen, beruhen daher nur auf einem Rechenfehler.

Am Kalknatronkatapleit von »Brevik«, welcher ganz frisch war und die gewöhnliche hellbraune Farbe jener Varietät hatte, fand Verf. folgenden Verlauf der Entwässerung bei steigender Temperatur im feuchten Luftstrome:

bei	110°	175°	218°	270°	290°	325°	375°	420°—425°
Gewichtsverlust	0,22	0,70	1,80	3,83	6,19	7,17	7,90	8,33%

Das Gesamtwasser beträgt 9,73%.

Die Gleichgewichte bei den verschiedenen Temperaturen werden nur langsam erreicht; zwischen  $110^\circ$  und  $220^\circ$  genügt eine Erhitzung von sechs Stunden, bei höherer Temperatur ist selbst zehnstündige Erhitzung nötig, um das Gleichgewicht zu erreichen. Oberhalb  $400^\circ$  nimmt der Gewichtsverlust nach drei Stunden nicht weiter zu.

Die Entwässerungskurve, welche man aus obigen Zahlen construieren kann, ist ganz continuierlich, ohne irgend eine Andeutung von Knicken. Das Wasser des Kalknatronkatapleits ist weder Constitutions-, noch Krystallwasser, es ist als gelöstes Wasser anzusehen.

Sehr schöne Krystalle des Natriumkatapleits von Narsarsuk (Typus I von Flink und Bøggild) enthielten 9,36%  $H_2O$  (8,97% berechnet). Die Entwässerung bei steigender Temperatur und im feuchten Luftstrome findet, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht, statt:

bei	130°	176°	244°	270°
Gewichtsverlust	0,18	0,50	1,74	8,20%

Der Natriumkatapleit, Typus I, gibt sein Wasser bei viel niedriger Temperatur ab, als dies beim Breviker Calciumnatriumkatapleit der Fall ist. Letzterer bei 270° erhitzt, enthält noch 6%  $H_2O$ , ersterer dagegen nur 1%. Die Hauptmenge des Wassers entweicht beim Natriumkatapleit in einem ziemlich kleinen Temperaturintervall, und man könnte daher glauben, daß das Wasser Constitutionswasser ist. Ein solcher Schluß wäre aber nach Verf. unzutreffend. Wenn die große Beschleunigung der Entwässerung beginnt, hat der Natriumkatapleit schon wenigstens 1,74%  $H_2O$  abgegeben; diesen beträchtlichen Teil des gesamten Wassers kann man nicht als unwesentlich betrachten, weil das Mineral nach Abzug jener Wassermenge nur eine bedeutend kleinere Menge Wasser enthalten würde, als die Katapleitformel verlangt. Man kann daher das bis 200° circa abgegebene Wasser nicht von jenem trennen, welches bei höherer Temperatur fortgeht. (Man vergleiche hierüber das Verhalten von Serpentin, Prehnit usw.) Übrigens ist nicht zu vergessen, daß ein Mineral, welches mit Sicherheit kein Constitutionswasser enthält, nämlich der Natrolith von Salesl, bei 297° einen Gewichtsverlust von nur 1,57% zeigt, während er bei 324° völlig entwässert ist und die Gewichtsverminderung 9,44% beträgt. Die Entwässerung des Natroliths vollzieht sich also in einem kleineren Temperaturintervall als beim Natriumkatapleit.

Der bei 270° erhitzte Natriumkatapleit kann durch Stehen an feuchter Luft einen Teil des abgegebenen Wassers wieder aufnehmen:

nach	24	48	144	264	306 Stunden
wieder aufgenommenes Wasser	1,53	1,60	1,71	1,83	1,77%

Die Wiederaufnahme des Wassers geht also sehr schnell vor sich, nach den ersten 24 Stunden dagegen sehr langsam.

Man kann dem Natriumkatapleit wenigstens einen Teil seines Wassers entziehen, ohne daß seine Krystalle ihre Durchsichtigkeit verlieren. Ein Täfelchen von Narsarsuk, welches genau die von Bøggild beschriebene Structur mit einigen fast einaxigen Stellen zeigte, wurde sechs Stunden lang bei 245° erhitzt; die einzige Veränderung, welche nach dem Erkalten im Exsiccator zu beobachten war, war die Entstehung einiger Sprünge.

Auf Grund des vorhergesagten schreibt Verfasser die Katapleitformel  $Na_2ZrSi_3O_9 \cdot 2H_2O$ ; das Wasser ist als gelöst zu betrachten. Was die Rolle des Zirkoniums betrifft, so ist nach Verfs. Ansicht an einem isomorphen Ersetzen von Zr und Si im Katapleit nicht zu denken, weil alle Analysen ein festes Verhältnis  $ZrO_2 : SiO_2 = 1 : 3$  zeigen. Nach dem Verf. ist es wahrscheinlich, daß das Zirkonium mit dem Silicium ein Complexanion bildet, während weniger wahrscheinlich sein dürfte, daß das Zirkonium die Rolle eines Kations spielt, wie dies Blomstrand, Sjögren u. a. angenommen haben. Entsprechend seiner Stellung im periodischen System ist das Zirkonium ein sehr schwach electropositives Element, und da sein Oxyd ( $ZrO_2$ ) an den Grenzen zwischen Säure und Basis steht, muß das Zirkonium eine große Tendenz zur Bildung complexer Ionen haben. Bekanntlich haben Ruer, Rosenheim und Frank, und besonders Mandl mit seinen fundamentalen Untersuchungen zahlreiche Complexverbindungen des Zr bekannt gemacht, in welchen das Zr zu complexen Anionen gehört. Daher ist der Natriumkatapleit nach dem Verf. sehr wahrscheinlich das Natriumsalz einer complexen Säure

$H_2(ZrSi_3O_9)$ , mit nahezu 2 Mol. gelösten Wassers. Im Calciumnatriumkatapleit ist auch die entsprechende *Ca*-Verbindung enthalten.

Stokesit. Nach dem Entdecker dieses Minerals, Hutchinson, sollte es nur Constitutionswasser enthalten. Die dürftigen Angaben, welche Hutchinson über das Entweichen des Wassers veröffentlicht hat, stimmen aber sehr gut mit den Beobachtungen des Verf. am Katapleit, sodaß es angemessener erscheint, die Formel des Stokesits  $CaSnSi_3O_9 \cdot 2H_2O$  zu schreiben. Auf Grund ähnlicher Bemerkungen wie jene beim Katapleit geäußerten betrachtet Verf. die Verbindung  $CaSnSi_3O_9$  als das Calciumsalz einer complexen Zinnkieselsäure.

Elpidit. Obwohl das Wasser dieses Minerals nach Lindström in bedeutender Menge schon bei  $100^\circ$  fortgeht, wurde es doch von Clarke und Groth als zur Constitution gehörig, von Flink als secundär betrachtet. Nach dem Verf. hängt die Wassermenge des Elpidits ziemlich stark von dem Dampfdruck ab, welcher in der Umgebung des Minerals herrscht. Über Schwefelsäure von der Dichte 1,835 läßt der an Zimmerluft getrocknete Elpidit nahezu 1%  $H_2O$  entweichen:

nach	4	5	46	94	166 Stunden
Gewichtsverlust	0,41	0,60	0,94	1,02	0,97%

Dieses Wasser kann nicht hygroskopisch sein, weil die Geschwindigkeit, mit welcher es fortgeht, nicht constant ist, wie dies der Fall für beigemengtes Wasser sein muß. Durch Stehen an feuchter Luft nimmt der über  $H_2SO_4$  getrocknete Elpidit eine größere Menge Wasser auf, als er abgegeben hatte:

nach	9	24	96	167	265 Stunden
ist der Überschuß über das ursprüngl. Gewicht	0,72	0,80	0,90	1,07	1,00%

Die Entwässerung bei steigender Temperatur im feuchten Luftstrome findet statt, wie es aus folgenden Angaben hervorgeht:

bei	$65^\circ$	$115^\circ$	$175^\circ$	$205^\circ$	$250^\circ$	$262^\circ$
Gewichtsverlust	0,86	1,03	6,60	7,99	8,88	9,17%

Das Gesamtwasser beträgt 9,80%. Bei  $262^\circ$  wird also der Elpidit nahezu vollkommen entwässert; es bleiben nur 0,63%  $H_2O$ , welche Menge langsam bei weiter steigender Temperatur fortgeht, wie dies bei fast allen wasserstoffhaltigen Silicaten der Fall ist, aus welchen die letzten kleinen Spuren Wasser nur schwer und bei hoher Temperatur ausgetrieben werden. Bis zu einer nicht allzu hohen Temperatur wird die Durchsichtigkeit der Elpiditblättchen von der Wasserabgabe nicht beeinflusst. Diese Tatsache und die continuierliche und regelmäßige Form der Entwässerungscurve zeigt, daß das gesamte Wasser des Elpidits in derselben Weise zu betrachten ist, daß es weder Constitutions- noch Krystallwasser sein kann, weil die Hydrate ein anderes Verhalten bieten. Die Elpiditformel ist daher  $Na_2ZrSi_6O_{15} \cdot 3H_2O$  zu schreiben; es ist aber stillschweigend vorauszusetzen, daß die Wassermenge nur approximativ 3 Mol. entspricht, weil sie vom Dampfdruck in der das Mineral umgebenden Luft abhängt.

Der bei  $115^\circ$  erhitzte Elpidit kann durch Stehen an feuchter Luft einen Teil des abgegebenen Wassers wieder aufnehmen:

nach	45	39	87	231 Stunden
wieder aufgenomm. Wasser	1,57	1,80	2,01	1,97%



In dem bei 250° erhitzten Elpidit hat man:

nach	16	70	135	183 Stunden
wieder aufgenomm. Wasser	1,60	1,74	2,18	2,30 %
nach	303	375	447	573 Stunden
wieder aufgenomm. Wasser	2,49	2,69	2,77	2,73 %

Selbst der  $\frac{3}{4}$  Stunden lang auf einen großen Meckerbrenner erhitzte Elpidit kann einen kleinen Teil des entwichenen Wassers absorbieren:

nach	24	74	506	730	1034 Stunden
wieder aufgenomm. Wasser	0,52	0,61	0,95	1,24	1,24 %

Wie man sieht, ist die Wassermenge, welche im Mineral bei erreichtem Gleichgewicht an feuchter Luft enthalten ist, um so kleiner, je höher die Erhitzungstemperatur war. Der bei 115° erwärmte Elpidit wird endlich  $2\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$  ca., der bei 250° erhitzte 2  $H_2O$  enthalten.

Der gelieferte Beweis, daß der Elpidit kein Constitutionswasser hat, vermehrt die Ähnlichkeiten, welche zwischen Katapleit und Elpidit stattfinden, auf welche schon Clarke, Groth u. a. aufmerksam gemacht haben. Nach dem Verf. ist der Elpidit deutlich hypoexagonal, wie der Vergleich der Winkel der Flächen der Zone [001] dieses Minerals mit jenen der prismatischen Zone des hexagonalen Systems zeigt:

Elpidit:  $\frac{2}{3}$  Stunden lang auf dem Hexagonalen System:

(010):(110) = 62° 58'	(10 $\bar{1}$ 0):(01 $\bar{1}$ 0) = 60° 0'
(100):(110) = 27 22	(10 $\bar{1}$ 0):(11 $\bar{2}$ 0) = 30 0
(110):(120) = 48 32	(10 $\bar{1}$ 0):(21 $\bar{3}$ 0) = 49 6 $\frac{1}{2}$

Der Elpidit steht auch dem Katapleit krystallographisch ziemlich nahe:

Elpidit:	Katapleit:
(010):(110) = 62° 58'	(100):(110) = 60° 3'
(001):(011) = 44 22	
(001):(102) = 43 48	(001):(101) = 38 5

Zirkon- und Siliciumdioxyd stehen im Elpidit in einem festen Verhältnis, nämlich 6:4 (5,9:4 nach der Analyse Lindström's). Dies zeigt, daß an eine isomorphe Vertretung von Zr und Si im Elpidit kaum zu denken ist; vielmehr ist der Elpidit, wie der Katapleit, als das Natriumsalz einer complexen Zirkonkieselsäure zu betrachten. Verf. bekämpft die Ansicht Flink's, nach welchem der Elpidit ein Umwandlungsproduct eines wasserfreien Minerals  $Na_2Si_2O_6 + Zr(Si_2O_6)_2$  wäre, welches secundär Wasser aufgenommen hätte. Das vom Verf. untersuchte Material bestand aus Krystallgruppen von emailweißer Farbe, ohne den schwachen Seidenglanz, welcher nach Flink die asbestartige, immer mehr oder weniger zersetzte Varietät kennzeichnet, welche Lindström analysierte. Unter dem Mikroskop war das Material des Verfs. ganz homogen, durchsichtig, und zeigte regelmäßige Einwirkung auf das polarisierte Licht (Auslöschung || [001]). Das Material war daher nicht zersetzt, und doch enthielt es dieselbe Menge Wasser wie die von Lindström analysierte Varietät; an einem anderen Stück von emailweißen Krystallen fand Verf. 9,65 %  $H_2O$ . Der Elpidit ist also mit Sicherheit ein wohldefiniertes Mineral und nicht ein zersetztes, ursprünglich wasserfreies Silicat.



Steenstrupin. Über die Rolle des Wassers dieses Minerals ist nur bekannt, daß die derbe Varietät von Kangerdluarsuk, welche 13,39%  $H_2O$  enthält, bei 400°—440° 4,64% und den Rest nur beim Rotglühen abgibt. Es erscheint also möglich, daß ein Teil des Wassers Constitutionswasser ist, wie dies Bøggild angenommen hat.

Ein schöner Krystall von Kangerdluarsuk, welcher dem von Moberg beschriebenen Typus (Typus I. Bøggild's) vollkommen entsprach und eine sehr dunkelbraune Farbe mit lebhaftem Pechglanz auf dem frischen Bruch hatte, liefert ein hell lederbraunes Pulver, welches über  $H_2SO_4$  von der Dichte 1,835 einen Teil des Wassers entweichen läßt:

nach	1	8	30	72	145	222 Stunden
Gewichtsverlust	0,24	0,51	0,69	0,83	0,97	0,95 %

Der so getrocknete Steenstrupin nimmt durch Stehen an feuchter Luft das abgegebene Wasser sehr schnell wieder auf. Nach einer Stunde wird der Gewichtsverlust auf 0,28% vermindert; nach 24 Stunden hat man einen Überschuß über das ursprüngliche Gewicht von 0,05%, welcher nach 72 Stunden 0,08% beträgt. Bei steigender Temperatur im feuchten Luftstrom findet die Entwässerung folgendermaßen statt:

bei	145°	140°	242°	245°	345°	440°
Gewichtsverlust	1,55	1,61	2,74	3,03	3,03	4,22 %

Das Gesamtwasser beträgt 6,24%.

Wenn die Erhitzungstemperatur 345° nicht überschreitet, ist keine Farbenänderung am Steenstrupinpulver zu beobachten; bei höherer Temperatur wird die Farbe immer dunkler und nach dem Glühen erscheint das Pulver hell kastanienbraun. Wie man sieht, findet zwischen 245° und 345° keine merkliche Wasserabgabe statt, und dies könnte die Annahme rechtfertigen, daß das oberhalb 345° entwichene Wasser als Constitutionswasser zu betrachten ist. Die am Cordierit erhaltenen Resultate zeigen aber, daß eine solche Annahme nicht haltbar ist; wie an jenem Mineral erkannt wurde, muß man auch für den Steenstrupin schließen, daß, wenn ein Teil des Wassers Constitutionswasser zu sein scheint, es doch nicht ursprünglich ist. Ob aber der ursprüngliche Steenstrupin vollkommen wasserfrei ist oder ob er eine kleine Menge Constitutionswasser enthält, bleibt dahingestellt. Verf. hat daher andere Versuche am dritten Typus (nach Bøggild) des Steenstrupins von Tutop Agdlerkofia angestellt, der den bis jetzt am wenigsten umgewandelten Steenstrupin darstellt. Dies ist nach dem Verf. um so wichtiger, weil dieser Typus etwas Fluor enthält und daher die Anwesenheit von OH-Gruppen, welche das Fluor vertreten kann, wahrscheinlich wäre. Das Pulver dieses dritten Typus ist heller als jenes des ersten; über concentrirter  $H_2SO_4$  gibt es etwas Wasser ab:

nach	1	3	19	91	1439 Stunden
Gewichtsverlust	0,20	0,25	0,34	0,54	0,52 %

Der so behandelte Steenstrupin nimmt durch Stehen an feuchter Luft das abgegebene Wasser und noch 0,20% mehr auf. Die Entwässerung vollzieht sich bei steigender Temperatur im feuchten Luftstrom folgendermaßen:

bei	120°	195°	270°	340°	405°	455°
Gewichtsverlust	0,66	1,03	1,23	1,45	1,63	1,86 %
Gesamtwasser	3,20 %					

Die Entwässerungscurve des Steenstrupins, Typus III, ist also eine continuierliche, und das Wasser des Minerals kann, wenigstens zum großen Teil, nicht als Constitutionswasser gelten. Der weniger veränderte Steenstrupin verhält sich zum ersten, stark umgewandelten Typus wie der Cordierit von Orjærvi zu jenem von Bamle, welcher weniger frisch ist. Nach dem Gesagten ist es sehr wahrscheinlich, daß der bisher unbekannte, vollkommen unveränderte Steenstrupin kein Constitutionswasser enthält. Doch ist zu bemerken, daß die Orthite, welche Wasser aufgenommen haben, kein Constitutionswasser besitzen, wie später gezeigt werden wird, obwohl das ursprüngliche Mineral es enthielt. Nach dem Verf. ist es unwahrscheinlich, daß das Fluor im Steenstrupin als  $\text{CaF}_2$  anwesend ist, wie es Bøggild angenommen hat; es muß vielmehr, wie der Verf. durch theoretische Betrachtungen und Hinweis auf neuere chemische Untersuchungen zeigt, den Sauerstoff der Kiesel- oder der Phosphor- (oder Niob-)säure ersetzen. Da das Verhältnis  $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{F}$  nahezu wie 1 : 4, so ist der Verf. der Ansicht, daß der Sauerstoff letzterer Säure vom Fluor vertreten wird. Das Thorium wird als die Metalle der Ceriumgruppe ersetzend betrachtet, weil Wyröuboff Mischkrystalle der Silicowolframate von Thorium und Cerium erhalten hat. In so complicierten Verbindungen wie der Steenstrupin hält der Verf. es wenig wahrscheinlich, daß das Thorium das Silicium vertritt. Aus der Analyse Christensen's berechnet Verf. die Formel  $12 \text{SiO}_2$ .

$2(\text{P}, \text{Nb})_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{R}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{RO} \cdot 5 \text{Na}_2\text{O}$  oder  $\text{Na}_5\text{R}(\text{RO})_2\text{R}(\text{SiO}_3)_6 \cdot \text{R}[(\text{P}, \text{Nb})\text{O}_3]_2$ . Der Steenstrupin, wie es schon Brögger in der d. Ztschr. 45, 82 f. refer. Arbeit als wahrscheinlich betrachtet hat, ist aber vielmehr als eine feste Lösung von Metallverbindungen  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{RSiO}_3$ ,  $(\text{RO})_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{R}_2(\text{SiO}_3)_3$ ,  $\text{R}(\text{PO}_3)_2$ ,  $\text{R}(\text{NbO}_3)_2$  zu interpretieren. Für den Steenstrupin von Tutop Agdlerkofia hat man  $5 \text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $2 \text{RSiO}_3$ ,  $2[(\text{RO})_2\text{SiO}_3]$ ,  $\text{R}_2(\text{SiO}_3)_3$ ,  $2 \text{R}[(\text{P}, \text{Nb})\text{O}_3]_2$ , für den ersten Typus von Kangerdluarsuk (nach der Analyse Blomstrand's)  $3 \text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $3 \text{RSiO}_3$ ,  $3[(\text{RO})_2\text{SiO}_3]$ ,  $\text{R}[(\text{P}, \text{Nb})\text{O}_3]_2$ . Das Wasser wurde vernachlässigt.

Epistolith. Über die Rolle des Wassers in diesem Mineral war nur bekannt, daß 1,75%  $\text{H}_2\text{O}$  schon unterhalb  $100^\circ$  entweicht. Das schöne Material von Tutop Agdlerkofia gibt über Schwefelsäure (Dichte 1,835) bei  $22^\circ$  eine bedeutende Wassermenge ab:

nach	4	5	22	55	95	143 Stunden
Gewichtsverlust	0,66	1,17	1,57	1,83	1,95	1,83%

Beim Stehen an feuchter Luft wird sehr schnell nicht nur das entwichene, sondern noch 0,74% mehr Wasser aufgenommen.

Die Entwässerung bei steigender Temperatur im feuchten Luftstrome findet folgendermaßen statt:

bei	$65^\circ$	$120^\circ$	$170^\circ$	$195^\circ$	$240^\circ$	$310^\circ$	$345^\circ$	$390^\circ$	$400^\circ$
Gewichtsverl.	1,23	2,90	6,35	7,16	7,92	8,86	9,10	9,40	9,47%

Gesamtwasser 10,52%. Die Entwässerungscurve ist eine continuierliche, sie zeigt keinen deutlichen Knick und man kann daher nicht von Constitutionswasser reden. Bis nahezu  $170^\circ$  geht das Wasser schneller fort, als dies bei höherer Temperatur der Fall ist; doch wäre es nach dem Verf. unrichtig, anzunehmen, daß das leichter entweichende Wasser sich in einem von jenem des

übrigbleibenden verschiedenen Zustand findet. Tatsächlich ist nach dem Verf. die Verminderung der Beschleunigung, mit welcher das Wasser fortgeht, nicht sprungweise, sondern allmählich; ferner steht das bei  $420^{\circ}$ , bzw.  $470^{\circ}$  entwichene Wasser in keinem einfachen Verhältnis zu der gesamten Wassermenge, was ganz natürlich erscheint, wenn man bedenkt, daß die Wassermenge, welche bei einer gegebenen Temperatur vom Mineral ausgetrieben wird, von dem Druck des Wasserdampfes im Entwässerungsraume stark beeinflusst wird. Bei  $430^{\circ}$  im trockenen Luftstrome hat Verf. einen Gewichtsverlust von 6,48 % beobachtet. Der in der eben angegebenen Weise bei  $430^{\circ}$  zum Teil entwässerte Epistolit kann durch Stehen an feuchter Luft eine bedeutende Wassermenge wieder aufnehmen:

nach 144, 168, 206, 326 Stunden	144	168	206	326
wieder aufgenomm. Wasser	3,20	3,42	3,50	3,50 %

Der bei  $390^{\circ}$  im feuchten Luftstrome erhitzte Epistolit absorbiert eine kleinere Wassermenge:

nach 89, 141, 206, 326 Stunden	89	141	206	326
wieder aufgenomm. Wasser	0,99	1,14	1,50	1,58 %

Da das Wasser des Epistolits nicht zur Constitution gehört, so leitet der Verf. aus der Analyse Christensen's die vereinfachte Formel  $10\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot 7\text{Na}_2\text{O} + 7\text{H}_2\text{O}$  ca. ab, in welcher eine kleine Sauerstoffmenge durch Fluor ersetzt ist; in  $\text{Na}_2\text{O}$  wurden  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$  mitberechnet. Diese Formel zu interpretieren ist sehr schwer, weil wir über die Rolle des Titans und des Niobs nichts wissen; sehr einfach können wir sie  $\text{Na}_7\text{Ti}(\text{NbO}_3)(\text{SiO}_4)_5 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  schreiben. Eine wahrscheinliche Hypothese ist, daß das Titan das Silicium vertritt, wie dies in anderen niobhaltigen Silicaten der Fall ist; vereinigen wir  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$ , so wird die Epistolitformel  $\text{Na}_{10}\text{Nb}_4\text{Si}_9\text{O}_{33} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ca. So könnte man nach dem Verf. den Epistolit als das Natriumsalz einer complexen Niobkieselsäure betrachten; es ist aber nach dem Ref. möglicher, daß es sich um ein Doppelsalz von einem Silicat (und Titanat) und einem Niobat handelt; unter dieser Voraussetzung könnte man die Epistolitformel folgendermaßen ausdrücken:  $3\text{Na}_2(\text{Si}_4\text{Ti})_3\text{O}_7 \cdot 2\text{Na}_2(\text{NbO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (ca.). Referent kann hinzufügen, daß ein Salz  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  von Holmquist dargestellt wurde, und daß der vesuvische Lithidionit (siehe des Refer. Mineralogia vesuviana S. 354) wahrscheinlich ein Silicat  $(\text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Si}_3\text{O}_7$  darstellt.

Malakon. Weil alle Malakonanalysen zur Formel  $\text{ZrSiO}_4$  + einer gewissen Menge Wasser führen, so ist es nötig, um eine sichere Ansicht über dieses Mineral zu erhalten, die Rolle des Wassers zu untersuchen. Der Verf. hat die Entwässerung des Malakons von Hitterö studiert. Das Mineral war von hell rötlichbrauner Farbe; ein Teil hatte ziemlich lebhaften Glasglanz, etwas ins Harzige fallend; der Rest war vollkommen glanzlos. Der Verf. hat nur die glänzende Substanz angewendet. Unter dem Mikroskope in den Dünnschliffen erscheint sie als ein homogenes, nahezu farbloses Mineral, welches rötliche Flecke zeigt; es ist stark doppelbrechend. Das Mineral ist also krystallinisch. Die Entwässerung im feuchten Luftstrome findet folgendermaßen statt:

bei	115°	200°	270°	325°	395°	465°
Gewichtsverlust	0,34	1,48	3,06	4,40	5,29	6,14 %

Das Gesamtwasser beträgt 7,83 %.



Die Entwässerungscurve ist eine continuierliche, und man hat es daher nicht mit Constitutions-, vielmehr mit gelöstem Wasser zu tun. Die Formel des Malakons ist  $ZrSiO_4 \cdot nH_2O$  zu schreiben. Verf. bemerkt, daß man mit dem Malakon auch den Cyrtolith vereinigen muß, welcher nach den Analysen der Varietäten von Rockport und Rosendal ebenfalls der Formel  $ZrSiO_4 \cdot nH_2O$  entspricht. Nach den verschiedenen Angaben wechselt der Wassergehalt der Malakone und Cyrtolithe zwischen 3,03% (Hitterö nach Scheerer) und 9,53 (Rosendal nach Nordenskiöld). Nur der letztere und der Malakon aus der Gegend von Mukden (nach einer neueren Untersuchung von Černik) enthalten eine Wassermenge, welche der Formel  $ZrSiO_4 \cdot H_2O$  (ber.  $H_2O$  8,96%) entspricht, die anderen Varietäten meist nur 3—4%  $H_2O$ . Es ist möglich, daß diese kleineren Wassergehalte aus Mischungen von Zirkon und Malakon erhalten worden sind. In der Tat hat Verf. an sorgfältig ausgesuchtem Material von Brevik 7,83% gefunden, während Scheerer nur 3,03% angibt. Nach Verf. ist der Malakon als ein selbständiges Mineral zu betrachten, weil die von ihm untersuchten Proben unzweifelhaft krystallinisch waren. Allerdings enthält der Malakon häufig weniger Wasser als die Formel  $ZrSiO_4 \cdot H_2O$  verlangt, aber dies kann nicht gegen die Ansicht des Verfs. sprechen, weil der Malakon gelöstes Wasser besitzt, und daher ist es ziemlich natürlich, daß der Wassergehalt etwas schwankend ist, weil, wenn ein Bestandteil im Mineral löslich ist, dem Gesetze der festen Proportionen nicht genügt werden kann. Die allgemeine Malakonformel ist daher  $ZrSiO_4 \cdot nH_2O$ , wo  $n$  nahe 1 ist.

Der Anderbergit Blomstrand's ist ebenfalls nach Verf. ein wohl definiertes Mineral, wie es aus der Beständigkeit der chemischen Zusammensetzung und aus den mikroskopischen Beobachtungen Bäckström's hervorgeht, welcher das Mineral ziemlich frisch und homogen fand. Wenn der Anderbergit isotrop ist, obwohl er in den tetragonalen Formen des Zirkons auftritt, so ist dies eine Folge seines bedeutenden Yttriumgehaltes, weil die an den seltenen Erden und besonders an Yttrium reichen Mineralien bekanntlich der sogenannten metamiktischen Umwandlung unterworfen sind. Auch die Tatsache, daß der Anderbergit aus dem Zirkon stammt, beweist nicht, daß er kein wohl definiertes Mineral ist; Limonit und Serpentin kommen häufig als Pseudomorphosen vor, und doch ist ihre Selbständigkeit unbestritten. Nach Verf. ist der Anderbergit ein Malakon, dessen Zirkonium zum Teil von Yttrium und auch von weniger bedeutenden Mengen von  $Fe$ ,  $Ca$ ,  $Na$  ersetzt wird. Aus der Analyse Blomstrand's folgt die Formel  $(\frac{4}{5}ZrO_2 \cdot \frac{1}{5}Y_2O_3)SiO_2 \cdot 4,5H_2O$ , wenn wir  $Fe$ ,  $Ca$  und  $Na$  mit  $Y$  vereinigen. Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Zahlen ist, wie Verf. zeigt, sehr befriedigend. Zwischen dem typischen Malakon  $ZrSiO_4 \cdot nH_2O$ , welcher nur unbedeutende Mengen anderer Elemente enthält, als die Formel selbst zeigt, und dem Anderbergit finden sich zahlreiche Zwischenstufen, wie eine Zusammenstellung der bekannten Analysen ergibt.

Der von Nordenskiöld beschriebene Alvit ist wahrscheinlich die dem Anderbergit entsprechende Berylliumverbindung. Allerdings kommt man aus der Lindström'schen Analyse auf Grund der gewöhnlichen Rechnung nicht zur Formel  $ZrSiO_4 \cdot nH_2O$ , aber man muß sich erinnern, daß Tanatar in den letzten Jahren die Existenz von vierwertigem Beryllium bewiesen zu haben glaubt, dessen Verbindungen eine große Ähnlichkeit mit den entsprechenden des Zirkoniums zeigen. Werden diese Ansichten Tanatar's benutzt, so führt die Lindström'sche Analyse des Alvits ziemlich genau zur Formel  $(Zr, Be)^{IV}SiO_4 \cdot nH_2O$ .



Orthit. Aus den sorgfältigen Untersuchungen von N. Engström (diese Zeitschr. 3, 191) geht hervor, daß die reinsten und frischesten Orthite einer der zwei Formeln  $H_2R_4R_6Si_6O_{26}$  und  $H_4R_4R_6Si_6O_{27}$  entsprechen. Die erste Formel ist jene des Epidots, die zweite weicht davon um 1 Mol  $H_2O$  ab. Nun entsteht die schon von Hintze aufgeworfene Frage: gibt es wirklich zwei Orthitreihen oder ist der größere Wassergehalt nur von einer wenig fortgeschrittenen Umwandlung bedingt? Die Lösung der Frage ist nach Verf. nicht schwer. Die Orthite, für welche die Epidotformel gilt, geben ihr Wasser nur bei sehr hoher Temperatur ab; d. h. sie zeigen dasselbe Verhalten wie Epidot. Die wasserreicheren Orthite verhalten sich aber ganz anders, wie folgende Versuche des Verfs. zeigen. Es wurde die Entwässerung eines Arendaler Orthits in großen, schlechten ausgebildeten Krystallen untersucht. Oberflächlich waren sie von Muscovitblättchen bedeckt, im Inneren waren sie vollkommen homogen, von schwarzer Farbe und lebhaft glänzend. Das Pulver war dunkel aschgrau, etwas ins Bläuliche fallend. Dieses Pulver über  $H_2SO_4$  (Dichte 1,835) getrocknet, zeigt eine sehr kleine Gewichtsverminderung, welche nach 97 Stunden nur 0,22% beträgt. Im feuchten Luftstrome bei steigender Temperatur fand Verf.:

bei	120°	240°	265°	305°	348°—350°	400°	445°
Gewichtsverlust	0,36	1,27	1,68	1,95	2,18	2,55	3,07%
Gesamtwasser:	5,75%.						

Das Verhalten dieses wasserreicheren Orthits ist von jenem der Orthite, welche der Epidotformel gehorchen, ganz verschieden; wenigstens eine bedeutende Wassermenge kann nicht als Constitutionswasser betrachtet werden. Übrigen ist es sehr wahrscheinlich, daß das gesamte Wasser des untersuchten Orthits nur gelöst ist, weil der Verlauf der Entwässerungcurve eine Unterscheidung in Constitutions- und accessorischem Wasser nicht erlaubt, was natürlich erscheint, wenn man bedenkt, daß jener Orthit nunmehr amorph war. Aus den angeführten Versuchen schließt Verf., daß Orthite mit zwei Molekülen Constitutionswasser nicht existieren, und daß alle Orthite, welche mehr Wasser enthalten, als die Formel  $H_2R_4R_6Si_6O_{26}$  verlangt, nur als Umwandlungsproducte zu betrachten sind.

Sepiolith. Verf. bespricht eingehend die verschiedenen Ansichten über die Formel dieses Minerals und über die Rolle seines Wassers. Dieser Teil der Arbeit, sowie die Kritik der Resultate von Fräulein Fogy (diese Zeitschr. 45, 604) ist im Original zu sehen. Hier ist zu erwähnen, daß Vernadsky (diese Zeitschrift 34, 46) einen  $\alpha$ -Sepiolith  $Mg_2H_8Si_3O_{12}$  und einen  $\beta$ -Sepiolith  $Mg_2H_4Si_3O_{10}$  unterschieden hat; die  $\alpha$ -Sepiolithe sollen mit Säuren gelatinieren, die anderen dagegen nicht.

Nach Verf. ist diese Unterscheidung vollkommen unhaltbar, weil das Gelatinieren oder nicht Gelatinieren nur von den Versuchsbedingungen abhängt. Dies geht schon aus der Tatsache hervor, daß verschiedene Forscher für den Sepiolith desselben Fundortes abweichende Resultate erhielten. Der Verf. hat für seine Studien den Sepiolith aus Kleinasien angewendet, welcher vollkommen weiß war und mit Salzsäure behandelt, nur Spuren von  $CO_2$  erkennen ließ. Das Gesamtwasser betrug 26,49%, während Weinschenk 27,28%, Fogy nur 21,84% fanden. Alle diese Werte haben aber keine besondere Wichtigkeit, weil der Wassergehalt von dem Druck des Wasserdampfes stark beeinflußt ist, welcher in dem das Mineral umgebenden Raum herrscht. Verf. hat gefunden, daß das

Pulver seines Sepioliths in der Kälte mit stark concentrirter Salzsäure behandelt, schnell eine sehr schöne Gallerte liefert. Wenn man — immer in der Kälte — stark verdünnte  $HCl$  anwendet, so wird das Mineral ziemlich schnell zersetzt, aber man erhält nicht eine Gallerte, sondern eine feinflockige Kieselsäure, und manchmal selbst etwas leichtere flockigere, und etwas schwerere, fast sandige Kieselsäure; letztere fällt schneller als die andere auf den Boden des Reagensrohres. Bei der Siedetemperatur erhält man mit derselben verdünnten Salzsäure eine schöne Gallerte. Der Verf. glaubt also bewiesen zu haben, daß man aus dem Aussehen der bei der Zersetzung des Sepioliths erhaltenen Kieselsäure keine Schlüsse über die Constitution des Minerals ziehen kann.

Der untersuchte Sepiolith läßt beim Stehen über conc.  $H_2SO_4$  von der Dichte 1,835 sehr schnell einen großen Teil seines Wassers entweichen.

nach	2	3	6	24	48	Stunden
Gewichtsverlust	4,48	2,74	3,83	6,77	14,30	17,24%
nach	72	96	144	215	313	Stunden
Gewichtsverlust	18,18	18,46	18,49	18,89	18,84%	

Der so partiell entwässerte Sepiolith absorbiert durch Stehen an feuchter Luft eine viel größere Menge Wasser als die abgegebene:

nach	2	22	47	72	Stunden
Unterschiede vom					
ursprünglichen Gewichte	-12,24	+5,85	+8,98	+9,81%	
nach	96	150	215	264	Stunden
Unterschiede vom					
ursprünglichen Gewichte	+10,33	+11,02	+11,49	+11,26%	

Man sieht also, daß die Entwässerungsgeschwindigkeit über  $H_2SO_4$  nicht constant ist; im Gegenteil, sie nimmt sehr schnell ab. Das über  $H_2SO_4$  entwichene Wasser kann also nicht als mechanisch beigemengtes betrachtet werden.

Das Gleichgewicht wird ziemlich langsam erreicht; nach dem Verf. ist es daher möglich, daß es weder von Weinschenk noch von Fogy in ihren Versuchen erreicht wurde. Die Geschwindigkeit der Wiederaufnahme ist größer als jene der Entwässerung.

Die besprochenen Versuche zeigen nach dem Verf., daß das Trocknen des Sepioliths über  $H_2SO_4$  vor der Analyse zu falschen Resultaten führt, weil man je nach der Concentration der Säure dem Mineral ganz verschiedene Wassermengen entziehen wird. Aus den Versuchen des Verfs. erhellt, daß man die zwei extremsten Formeln  $Mg_2Si_3O_8 \cdot 1,2H_2O$  ( $H_2O$  ber. 7,62%, gef. 7,60%) und  $Mg_2Si_3O_8 \cdot 8,9H_2O$  ( $H_2O$  ber. 37,98%, gef. 37,98%) erhalten wird; die erste entspricht dem über  $H_2SO_4$  getrockneten, die andere dem an feuchter Luft gebliebenen Sepiolith. Der Verf. bemerkt weiter, daß diese Formeln selbst nur bloße Zufälligkeiten darstellen, weil sie die Folge von Versuchen sind, welche bei der Temperatur von 22° ausgeführt wurden; bei einer anderen Temperatur hätte man natürlich andere Resultate erhalten.

Das Gesagte zeigt nach dem Verf. unwiderleglich — wenigstens für den Sepiolith aus Kleinasien mit anscheinend dichter Structur — nicht nur, daß die Formel  $H_8Mg_2Si_3O_{12}$  vollkommen unrichtig ist, sondern auch, daß selbst die Formel  $H_4Mg_2Si_3O_{10}$  falsch ist, welche nach den Versuchen Weinschenk's auf festem Boden zu stehen schien. In der That enthält der bis zum Gleichgewicht über conc.  $H_2SO_4$  getrocknete Sepiolith nur 1,2 Mol.  $H_2O$ . Um zu

sehen, ob dieses Wasser vielleicht als Constitutionswasser zu betrachten wäre, hat Verf. den untersuchten Sepiolith bei steigender Temperatur im feuchten Luftstrome entwässert. Er hat folgende Resultate erhalten:

bei	120°	165°	200°	270°
Gewichtsverlust	18,69	19,21	19,33	19,80 %
bei	280°	340°	400°	475°
Gewichtsverlust	19,92	20,92	21,74	21,96 %

Bei jeder der angegebenen Temperaturen wurde eine verschiedene Portion Substanz erhitzt. Schon diese Angaben zeigen, daß der Entwässerungsproceß continuierlich ist, doch ist zu bemerken, daß diese Zahlen nicht die wahren Wassermengen geben, welche bei den oben angezeigten Temperaturen entweichen. Der zum Teil entwässerte Sepiolith hat die Fähigkeit, beträchtliche Luftmengen zu absorbieren; wenn man den Sepiolith während drei Stunden bei 330° erhitzt und läßt ihn dann in einem Exsiccator erkalten, so sieht man, wenn der Sepiolith mit Wasser in Berührung kommt, eine sehr bedeutende Luftentwicklung. Die während des Erkaltes im Exsiccator absorbierten Luftmengen sind um so größer, je höher die Erhitzungstemperatur war. Schon bei 120° und selbst im Exsiccator über  $H_2SO_4$  findet die Absorption von Luft statt, sie ist aber wenig bedeutend. Diese Versuche erklären, warum Weinschenk gefunden zu haben glaubte, daß der Sepiolith aus Kleinasien zwischen 200° und 300° kein Wasser entweichen läßt; die Luftabsorption hat den vom Wasserverlust bedingten Gewichtsverlust compensiert. Aus dem Gesagten folgt auch, daß das in dem über  $H_2SO_4$  getrocknete Mineral enthaltene Wasser nicht zur Constitution gehören kann, weil das Verhältnis zwischen Wasser und Silicat  $Mg_2Si_3O_8$  nur zufälligerweise mit dem Gesetze der multiplen Proportionen in Einklang stehen kann. Die Formel des Sepioliths ist daher  $Mg_2Si_3O_8 \cdot nH_2O$  zu schreiben, wo  $n$  innerhalb ziemlich weiter Grenzen wechselt, je nach der Temperatur und dem Dampfdruck.

Der zum Teil entwässerte Sepiolith hat die Fähigkeit, durch Stehen an feuchter Luft nicht nur die abgegebene, sondern auch eine größere Menge Wasser zu absorbieren. Nach 15stündigem Stehen an feuchter Luft hat Verf. folgende Unterschiede vom ursprünglichen Gewicht beobachtet:

+ 4,74%	am bei 120° erhitzten Sepiolith
+ 2,28	- - 165 - -
+ 1,99	- - 200 - -
+ 1,38	- - 280 - -
+ 0,41	- - 340 - -
- 1,99	- - 400 - -
- 1,75	- - 475 - -

Der während 1½ Stunden über einen großen Meckerbrenner erhitzte Sepiolith (Gewichtsverlust 26,52%) kann an feuchter Luft eine beträchtliche Wassermenge wieder aufnehmen.

nach	15	39	63 Stunden
ist der Gewichtsverlust auf	17,78	14,84	14,10 %
nach	158	255	327 Stunden
ist der Gewichtsverlust auf	12,29	12,10	12,31 %

vermindert.



Nach dem Verf. besitzen die Eigenschaften des Wassers des Sepioliths eine merkwürdige Ähnlichkeit mit dem Wasser der Hydrogele, besonders mit dem Gel der Kieselsäure, welches van Bemmelen gründlich untersucht hat.

Tatsächlich äußert sich der Einfluß der Temperatur und der Concentration der Gasphase auf den Wassergehalt, wie jener der Erhitzung auf die absorbierenden Eigenschaften, ganz gleich bei den Hydrogelen wie beim Sepiolith. Das Wasser des Sepioliths ist zum großen Teil schwächer gebunden als der Rest, wie dies bei den Hydrogelen der Fall ist; der Sepiolith kann nach Weinschenk verschiedene Farbstoffe absorbieren, wie dies auch die Hydrogele tun. Die Hydrogele können statt des Wassers Alkohol, Aceton usw. absorbieren; der zum Teil entwässerte Sepiolith absorbiert schnell nach dem Verf. die Dämpfe des Alkohols, des Ammoniaks usw. Durch Stehen an feuchter Luft ersetzt der Wasserdampf den Alkohol, das Ammoniak usw. Nach dem Verf. hat der Sepiolith auch die Fähigkeit, verschiedene Salzverbindungen aus ihren Lösungen zu absorbieren. Wird der Sepiolith bei nicht zu niedriger Temperatur partiell entwässert, so entstehen wasserfreie Räume, welche sich mit Luft füllen, wenn man das Mineral in einem trockenen Raume erkalten läßt. Dies zeigt nach dem Verf., daß der Sepiolith als eine Adsorptionsverbindung mit einer jener der Hydrogele analogen Micellarstruktur (im Sinne van Bemmelen's) zu betrachten ist. Die Tatsache, daß der Sepiolith selbst durch Erhitzen bei ziemlich hohen Temperaturen nur relativ kleine Veränderungen in seiner Adsorptionsfähigkeit zeigt, beweist, daß seine Micellarstruktur den modificierenden Einwirkungen einen großen Widerstand entgegenstellt. Die leeren Räume, welche sich infolge des Entweichens des Wassers bilden, widerstehen selbst der Temperatur des Hellrotglühens, und dies erklärt, wie das Glühen über einen großen Meckerbrenner die Adsorptionsfähigkeit nicht vernichtet. Die gelähmte Natur und Structur des Sepioliths erklärt nach dem Verf. sehr leicht die große Verschiedenheit der Resultate, welche zahlreiche Forscher über den Wassergehalt, das Verhalten während der Entwässerung usw. erhalten haben. Bekanntlich genügen sehr kleine Unterschiede in den Bildungsbedingungen der Hydrogele, um sehr bedeutende Differenzen in dem Wassergehalte und in der Entwässerung zu erzeugen.

Ganz dasselbe Verhalten des dichten Sepioliths aus Kleinasien zeigt der krystallisierte Sepiolith aus der Umgebung von Paris, welcher weißliche Schüppchen bildet, die einigen Glimmern ähnlich sind. Sie enthielten 24,94 %  $H_2O$ ; über  $H_2SO_4$  von der Dichte 1,835 lassen sie sehr schnell eine bedeutende Wassermenge entweichen:

nach	7	28	500 Stunden
entwichenes Wasser	40,54	44,98	44,96 %

Durch Stehen an feuchter Luft wird das abgegebene Wasser und noch 14,49 % mehr aufgenommen. Bei 120° im feuchten Luftstrome beträgt der Gewichtsverlust 40,25 %. Auch der krystallisierte Sepiolith zeigt die oben besprochene Luftadsorption. Wenn man das über  $H_2SO_4$  entwichene Wasser als hygroskopisch oder physikalisch gebunden betrachtet, so bleibt im Mineral eine viel kleinere Wassermenge, als die Formel  $H_4Mg_2Si_3O_{10}$  verlangt. Diese Formel kann daher selbst den gut krystallisierten Sepiolithen nicht entsprechen. Eine Trennung der deutlich krystallisierten von den dichten Varietäten wäre daher vollkommen ungerechtfertigt.

Deweylit (Gymnit) und Pseudodeweylit, ein neues Mineral. Als



»Deweylit« von Chester Co., Pennsylvanien, hatte Verf. ein Mineral erhalten, welches das Aussehen einer amorphen Substanz oder vielmehr einer gehärteten Gallerte hatte. Es war schwach gelblich gefärbt und zeigte unter dem Mikroskop eine sehr unregelmäßige Einwirkung auf das polarisierte Licht. Die Analyse ergab die unter I. stehenden Zahlen.

	I.	II.
$SiO_2$	40,25	40,82
$MgO$	40,50	40,91
$FeO$	0,44	—
$H_2O$	18,34	18,27
	99,47	100,00

Diese führen zur Formel  $Mg_3Si_2O_7 \cdot 3H_2O$ , welche die Zahlen unter II. verlangt. Diese Resultate weichen bedeutend von den meisten Deweylitanalysen ab, welche zur Formel  $Mg_4Si_3O_{10} \cdot 5$  oder  $6H_2O$  führen. Verf. zeigt, daß man bis jetzt unter dem Namen Deweylit zwei verschiedene Mineralien vereinigt hat; das eine hat die Formel  $Mg_4Si_3O_{10} \cdot 5-6H_2O$  und ist der eigentliche Deweylit, das andere, seltenere, besitzt die Formel  $Mg_3Si_2O_7 \cdot 3H_2O$  und ist vom Deweylit zu trennen. Verf. schlägt den Namen Pseudodeweylit vor. Zum Pseudodeweylit gehören auch die als Deweylite betrachteten Mineralien von Berks Co., Pennsylvanien (analysiert von H. J. Keller, diese Zeitschr. 12, 489) und von Predazzo (analysiert von Fräulein Fogy, diese Zeitschr. 45, 604). Der Pseudodeweylit von Chester Co. läßt über  $H_2SO_4$  von der Dichte 1,840 eine beträchtliche Wassermenge entweichen:

	nach	1	2	5	25	48 Stunden
Gewichtsverlust		0,68	1,27	2,65	6,08	6,91 %
	nach	76	124	219	387	555 Stunden
Gewichtsverlust		7,20	7,44	7,61	7,83	7,83 %

Der an der Luft getrocknete Pseudodeweylit nimmt an feuchter Luft eine nicht sehr bedeutende Wassermenge auf:

	nach	48	64	114 Stunden
Zunahme des ursprüngl. Gewichts		1,74	1,89	1,88 %

Bei zunehmender Temperatur, im feuchten Luftstrom, hat Verf. folgende Gewichtsverluste beobachtet:

	bei	120°	210°	300°	400°	450°
Gewichtsverlust		7,89	8,58	9,23	9,78	10,12 %

Wie man sieht, wird ein beträchtlicher Teil des Wassers des Minerals leichter abgegeben als der Rest; man könnte selbst glauben, daß etwas weniger als die Hälfte des Gesamtwassers erst oberhalb 450° entweicht. Das ist aber nur scheinbar. Die beobachteten Gewichtsverluste sind niedriger als die wahren entwichenen Wassermengen bei den angegebenen Temperaturen. Der Pseudodeweylit absorbiert während des Erkaltens im Exsiccator bedeutende Luftmengen, wie dies schon beim Sepiolith beobachtet wurde. Das Verhalten des Pseudodeweylits ist mit jenem des Sepioliths identisch, und die für das letztere Mineral gezogenen Schlüsse gelten auch für den Pseudodeweylit. Der Verf. hat über den echten Deweylit nicht verfügen können; aus den wenigen, unvollständigen Versuchen von Hatle und Tauss (diese Zeitschr. 17, 301) und von Bukovsky

(diese Zeitschr. 45, 403) schließt Verf., daß der Deweylit, wie der Pseudodeweylit, eine Adsorptionsverbindung ist. Dies gilt nach dem Verf. auch für den Gen-thit oder Nickelgymnit; tatsächlich ist dieses Mineral nichts anderes als ein Deweylit, dessen Magnesium zum Teil vom Nickel ersetzt ist. Der Verf. hatte gefunden (diese Zeitschr. 43, 401), daß der Garnierit das Wasser in fester Lösung enthält; Versuche an anderem Material haben dieselben Erscheinungen gezeigt, welche am Sepiolith und Pseudodeweylit beobachtet wurden, sodaß auch ein Teil der »Garnierite« als Adsorptionsverbindungen zu betrachten sind.

**Zeolithgruppe.** Der Verf. beginnt die Behandlung dieser Gruppe mit einer historischen Einleitung, in welcher die Fortschritte unserer Kenntnisse über die Rolle des Wassers in den Zeolithen eingehend behandelt sind. Seine neuen gründlichen Versuche hat Verf. am Heulandit angestellt; sie wurden größtenteils schon referiert (diese Zeitschr. 43, 395). Verf. kritisiert jetzt die Arbeit Ferro's (diese Zeitschr. 43, 414) über den Heulandit von Montecchio Maggiore. Ferro hatte das Wasser, welches der Heulandit über  $\text{CaCl}_2$  abgibt, als hygroskopisch betrachtet, während Jannasch und Rinne vor vielen Jahren bewiesen haben, daß dem nicht so ist. Daß der Gewichtsverlust bei  $102^\circ$  der Wassermenge entspricht, welche über  $\text{CaCl}_2$  entweicht, ist nur eine Zufälligkeit, weil der Gewichtsverlust bei jeder Temperatur sehr bedeutend von der Concentration der Gasphase abhängt. Verf. teilt auch einige neue Versuche mit. Er hatte schon gefunden, daß, wenn der Heulandit vom Theigarnhorn oberhalb  $242^\circ$  erhitzt wird, das wieder aufgenommene Wasser anders gebunden ist, als im ursprünglichen Mineral. Er hat nun 1,3246 g Heulanditpulver während drei Stunden im feuchten Luftstrom bei  $298^\circ$  erhitzt; durch 13tägiges Stehen an feuchter Luft wurde das ursprüngliche Gewicht wieder erreicht. Dieses Pulver wurde mit 50 ccm einer  $\text{HCl}$ -Lösung behandelt, deren Gehalt 0,0929 g  $\text{HCl}$  pro Cubikcentimeter war. In einer ganz ähnlichen Porzellanschale wurden 1,3249 g von natürlichem Heulanditpulver gebracht und ebenfalls mit 50 ccm der genannten  $\text{HCl}$ -Lösung behandelt. Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde rührte Verf. in beiden Schalen um, und nach zehn Minuten wurden gleichzeitig die ungelösten Partien auf zwei Filter gesammelt und so lange gewaschen, bis das Waschwasser keine Chlorreaction mit Silbernitrat gab. Die auf den Filtern gebliebenen unlöslichen Rückstände wurden bis zum constanten Gewichte erhitzt. Verf. erhielt vom Heulandit, welcher zum Teil entwässert worden war, 1,0834 g, vom natürlichen dagegen nur 1,0554 g, das ist ein Unterschied von 2,1% des angewendeten Materials. Dies bestätigt, daß der bei einer genügend hohen Temperatur erhitzte Heulandit, auch wenn er durch Stehen an feuchter Luft sein ursprüngliches Gewicht wieder erreichte, doch nicht in seinen Urzustand wieder zurückkehrt.

Der Verf. hatte ferner schon bewiesen, daß die Art und Weise der Entwässerung auf die Veränderungen der optischen Eigenschaften einwirkt. Verf. hat nun Heulanditpaltblättchen bei vermindertem Druck über Wasser stehen lassen. Unter solchen Umständen hat sich Verf. versichert, daß die Blättchen kein Wasser verlieren, doch nach 24 Stunden hat Verf. immer nicht unbedeutende Veränderungen in der Sectorenteilung, in den Auslöschungsschiefen usw. beobachtet. Besonders charakteristisch ist, daß der Sector, welcher nach außen von der Kante  $[010:101]$  begrenzt ist, ursprünglich eine Auslöschungsschiefe von  $8^\circ$ — $10^\circ$  gegen diese Kante zeigt; nach dem Stehen unter vermindertem Druck wird die Auslöschung parallel. [Im Original sind die Zahlen der Sectoren II und IV immer zu vertauschen. Der Ref.].

Verf. verteidigt eingehend seine frühere Ansicht, daß die Zeolithhe als Adsorptionsverbindungen mit einer jener der Kieselsäurehydrogele analogen Micellarrstructur zu betrachten sind. Nach dem Verf. können die Zeolithhe weder Kristall- noch Constitutionswasser enthalten; es kann nur die Frage bestehen, ob sie gelöstes oder adsorbiertes Wasser besitzen. Diese Frage ist nach dem Verf. schwer zu lösen, besonders jetzt, weil man die Adsorption nicht mehr als eine einfache Einwirkung der Oberflächenenergie betrachtet, sondern man glaubt, daß die Bildung fester Lösung sich mit der oberflächlichen Verdichtung vereinigt. Der Verf. vergleicht sehr eingehend die von ihm am Heulandit beobachteten Erscheinungen mit jenen, welche van Bemmelen am Gel der Kieselsäure so gründlich untersucht hat und kommt zum Schluß, daß die Micellarrstructur sehr gut das Verhalten des Heulandits und besonders die nahezu sprungweisen Veränderungen der Adsorptionsgeschwindigkeit oder selbst der Adsorptionsfähigkeit erklärt; diese Veränderungen sind, wie Verf. (diese Zeitschr. 43, 395) entdeckt hat, innerhalb gewisser Grenzen von der abgegebenen Wassermenge nahezu unabhängig, und hängen dagegen sehr bedeutend von der Erhitzungstemperatur und -dauer ab. In der Tat besteht nach van Bemmelen der Proceß der Wiederaufnahme des Wassers in einem mehr oder weniger entwässerten Gel, in der Adsorption von Wasser durch die Wände der Micelle und in der Ausfüllung der Micellarräume, welche infolge der Entwässerung leer geworden sind, mit Wasser. Die hohe Temperatur wirkt auf die Wände ein, sodaß ihre Adsorptionsfähigkeit zuerst sich vermindert und endlich aufgehoben wird, und daher kann das Gel nur das Wasser wieder aufnehmen, welches die leeren Räume erfüllt, solange sie existieren. Das gleiche beobachtet man am Heulandit. Bis zu Temperaturen, welche  $200^{\circ}$  wenig überschreiten, ist die Einwirkung der Wärme auf die Wände und auf die leeren Räume sehr schwach, sodaß der Heulandit immer imstande ist, durch 15stündiges Stehen an feuchter Luft so viel Wasser wieder aufzunehmen, um sich in wenig verschiedenen Zuständen zu finden. Wenn die Erhitzungstemperatur aber höher ist, wird das Absorptionsvermögen der Wände zuerst vermindert und dann vernichtet, und sehr langsam füllen sich die übrigbleibenden leeren Räume, deren Anzahl fortwährend abnimmt, je höher die Temperatur oder je länger die Erhitzungsdauer wird. Es ist so erklärlich, warum der Heulandit bei derselben Temperatur, aber während verschiedener Zeit erhitzt, große Abweichungen in der Adsorptionsgeschwindigkeit und dem Absorptionsvermögen zeigt. Dies ist eine Folge der Tatsache, daß, je länger die Erhitzungsdauer ist, um so kleiner (natürlich bis zu einem gewissen Wert) das Volumen des Heulandits wird. Schon Friedel hat beobachtet, daß der Analcim sich während der Entwässerung zusammenzieht und daß das spec. Gewicht des vollkommen entwässerten Analcims 2,144 beträgt, welcher Wert durch fortgesetztes Erhitzen bei hoher Temperatur bis zu 2,437 steigt. Der Verf. hat gefunden, daß die Contraction des nur unvollständig entwässerten Heulandits je nach der Erhitzungsdauer bei derselben Temperatur sehr verschieden ist. Nach dem Verf. ist das spec. Gewicht eines Heulanditpaltblättchens

nach einer Stunde Erhitzung bei $340^{\circ}$	2,225
- $2\frac{1}{2}$ Stunden	2,220
- $5\frac{1}{2}$ " "	2,242
- 13 " "	2,255

Das Blättchen war 2,5 mm lang,  $\frac{3}{4}$  mm breit und  $\frac{1}{2}$  mm dick. Die spe-



cifischen Gewichte wurden nach der Schwebemethode bestimmt. Bekanntlich findet auch an den Hydrogelen eine Zunahme des specifischen Gewichtes statt, wenn die Erhitzung bei einer gegebenen Temperatur fortgesetzt wird.

Das Gesagte erklärt auch, warum das wieder adsorbierte Wasser nicht mehr im ursprünglichen Zustand ist, wenn die Erhitzungstemperatur genügend hoch war, und warum die Unterschiede vom Urzustande schnell mit der Temperatur zunehmen. Die Erhitzung bei relativ hoher Temperatur modificiert nicht nur das Adsorptionsvermögen der Micellenwände, sondern sie bedingt auch eine Volumenverminderung. Die Adsorption ist noch möglich, aber selbst wenn das Mineral zum ursprünglichen Gewicht zurückkehrt, wird es nicht mehr sein genaues anfängliches Volumen besitzen, weil die Elasticität der Wände unvollkommen ist. Diese Contraction erklärt auch, warum der Heulandit, welcher das abgegebene Wasser wieder adsorbiert hat, von der Salzsäure mit einer kleineren Geschwindigkeit als der natürliche Heulandit zersetzt wird. Im ersten Falle sind die Teilchen, aus welchen das Mineral besteht, mehr genähert, und daher setzen sie ihrer Trennung einen größeren Widerstand entgegen. Auf Volumenveränderungen ist auch sehr wahrscheinlich der Einfluß zurückzuführen, welcher die Art und Weise der Entwässerung auf die optischen Eigenschaften ausübt.

Nach Verf. gibt es noch weitere und wichtige Ähnlichkeiten zwischen Heulandit (und den Zeolithen überhaupt) und den Hydrogelen. So ist das Wasser dieser Mineralien, wie jenes der Hydrogele und des Tabaschirs durch die verschiedensten Substanzen ersetzbar; Friedel hat gefunden, daß einige unvollkommen entwässerte Zeolithe Luft adsorbieren, wie dies Tabaschir und das Gel der Kieselsäure tun. Verf. hat beobachtet, daß alle von ihm untersuchten Zeolithe Luft adsorbieren; die Menge der adsorbierten Luft ist aber meist klein. Am Chabasit ist sie nach Friedel bedeutend; nach Verf. ist auch am Phakolit und Gmelinit das gleiche der Fall, sodaß es sich wahrscheinlich um eine allgemeine Eigenschaft der Chabasitgruppe handelt.

Nach Verf. kann die Micellarstruktur noch weitere Erscheinungen erklären. So ist es allbekannt, daß die Entwässerungsversuche desselben Zeoliths nach verschiedenen Forschern meist zu sehr abweichenden Resultaten führen; nun genügen minimale Unterschiede in den Bildungsbedingungen, um merkliche Differenzen in der Structur und in dem Adsorptionsvermögen der Wände der Gewebe zu bedingen, wie dies bei den Hydrogelen der Fall ist. Ferner zeigen einige Zeolithe sehr beträchtliche, unregelmäßige Schwankungen in ihrer Zusammensetzung; sie können von der Tatsache herrühren, daß die Zeolithe während des Anschießens aus ihrer Mutterlösung einen Teil der in dieser enthaltenen Substanzen adsorbieren. Und weil die Menge der adsorbierten Substanzen von der Concentration der Lösung abhängt, so ist auch verständlich, warum jene Mengen an allen Fundorten, oder selbst an den verschiedenen Zeolithdrusen eines Eruptivstocks ungleich sind.

Nach Verf. ist die Tatsache, daß die Zeolithe krystallisiert sind, während die Hydrogele gewöhnlich als typisch amorph betrachtet werden, kein Hindernis, um den Zeolithen eine jener der Hydrogele analoge Structur zuzuschreiben, weil die Anzahl der Forscher immer zunimmt, welche zwischen Colloiden und Krystalloiden Zwischenstufen annehmen, und es gibt auch Forscher, welche glauben, daß die Colloide selbst krystallinisch sind.

Der Verf. hat versucht, die von ihm am Heulandit festgestellten Tatsachen auch an anderen Zeolithen zu erkennen; besonderes Gewicht hat er auf die schnelle Veränderung der Adsorptionseigenschaften gelegt, welche in keiner Be-



ziehung mit der Menge des entwichenen Wassers stehen. Er hat Desmin vom Teigarhorn, Phillipsit aus einigen vom Vesuv 1906 ausgeworfenen Blöcken, Epistilbit vom Teigarhorn, Natrolith vom Salesl, Skolezit vom Teigarhorn, Mesolith von der Seiser-Alp, Thomsonit von Table Mt., Golden Co., untersucht. Wir werden hier die Gewichtsverluste bei zunehmender Temperatur und die Differenzen vom ursprünglichen Gewichte nach 15 stündigem Stehen an feuchter Luft nach jeder Erhitzung wiedergeben. Jede Bestimmung wurde immer an neuem Material ausgeführt.

**Desmin. Gesamtwasser 18,61 %.**

<i>T</i>	1120	1750	2100	2650	3250—3300	3850	4400
Gewichtsverluste (trockener Luftstrom)	7,88	11,51	13,56	14,68	15,66	15,97	17,56 %
Differenzen 1)	+0,23	+0,05	-1,02	-2,50	-3,04	-3,35	-17,38 %

<i>T</i>	1180	1720—1740	2150	2600	3100	3800	
Gewichtsverluste (feuchter Luftstrom)	3,71	9,69	12,59	13,85	14,65	15,75 %	
Differenzen	+0,19	0,00	-1,38	-2,52	-2,90	-3,78 %	

**Phillipsit. Gesamtwasser 16,91 %.**

<i>T</i>	1150	1750	2150	2500	2750	3200	3600
Gewichtsverluste (feuchter Luftstrom)	2,90	8,95	10,96	12,40	13,45	14,66	15,09 %
Differenzen	+0,48	+0,51	+0,56	0,00	-9,77	-13,90	-14,52 %

**Epistilbit. Gesamtwasser 15,11 %.**

<i>T</i>	1200	1720	2100	2480	3080	3750—3800	4500—4600
Gewichtsverluste (feuchter Luftstrom)	2,96	4,70	7,81	10,33	12,69	13,27	14,09 %
Differenzen	+0,08	+0,06	+0,04	-4,99	-10,02	-12,26	-13,47 %

**Natrolith. Gesamtwasser 9,41 %.**

<i>T</i>	1100	2050	2400	2640	2780	2970	3240
Gewichtsverluste (feuchter Luftstrom)	0,12	0,16	0,25	0,46	0,81	1,57	9,44 %
Differenzen	+0,40	+0,43	+0,45	+0,49	+0,53	+0,55	+3,02 %

**Skolezit.**

<i>T</i>	1200	2170	2400	2750	3050	3650	4450
Gewichtsverluste (feuchter Luftstrom)	1,03	4,22	5,33	6,52	7,23	11,16	11,99 %
Differenzen	0,00	-0,32	—	+0,46	+0,51	-10,66	-11,86 %

**Mesolith. Gesamtwasser 13,64 %.**

<i>T</i>	1250	1750	2150	2470	3050	3250	3500
Gewichtsverluste (feuchter Luftstrom)	0,57	1,08	3,23	4,89	6,35	7,21	10,53 %
Differenzen	+0,17	+0,16	+0,17	+0,52	+0,98	+0,50	-10,14 %

**Thomsonit.**

<i>T</i>	1140—1150	1800	2480	3050	3650	4200	
Gewichtsverluste (feuchter Luftstrom)	1,12	2,25	3,43	5,38	8,86	—	
Differenzen	—	—	-0,74	-0,98	-8,14	-9,08 %	

1) Einfach mit »Differenzen« werden die Unterschiede vom ursprünglichen Gewichte nach 15 stündigem Stehen an feuchter Luft bezeichnet.

Die Werte dieser Tabelle zeigen unzweideutig, daß die schnelle, manchmal nahezu sprungweise Veränderung der Adsorptionsgeschwindigkeit oder selbst des Adsorptionsvermögens, in keiner directen Beziehung zu der Menge des entwichenen Wassers steht. Diese Erscheinung in Einklang mit der Hypothese zu setzen, nach welcher die Zeolithe als feste Lösungen aufzufassen wären, ist nach Verf. unmöglich, weil in diesem Falle alle Eigenschaften continuierlich wechseln sollten, während man an den Zeolithen das Gegenteil beobachtet. Der Verf. zeigt auch, daß die Contraction des Analcims während der Entwässerung ebenfalls nicht in einfacher Beziehung zu der Menge des abgegebenen Wassers steht. Aus den Angaben Friedel's folgt:

Gewichtsverlust	3,60 %	Contraction	0,50 %	(des ursprüngl. Volumens)
-	6,29	-	0,88	
-	8,02	-	2,45	

Die Adsorptionsgeschwindigkeit nimmt bei allen untersuchten Zeolithen ab, wenn die Temperatur höher wird. Der Natrolith allein bildet eine Ausnahme. Dies spricht aber nicht gegen die Hypothese, daß die Waben-Structur auch dem Natrolith zukommt. Das Gel der Kieselsäure verliert sein Adsorptionsvermögen nach van Bemmelen nur nach einem langen Erhitzen beim Rotglühen oder gar im Hempel'schen Ofen. Der Verf. selbst (diese Zeitschr. 43, 404) hat gefunden, daß ein bei 325° erhitztes Kieselsäuregel durch 15 stündiges Stehen an feuchter Luft nicht nur das abgegebene, sondern noch 6,94 %  $H_2O$  adsorbieren kann. Wird der Natrolith zum Rotglühen erhitzt, so wird sein Adsorptionsvermögen vermindert, und Friedel hat festgestellt, daß dasselbe Resultat eine Reihe von Entwässerungen und Wiederaufnahme des Wassers bedingt. Dies aber ist auch bei den Hydrogelen der Fall.

Verf. discutiert ferner eingehend die oben mitgetheilten Zahlen; die Discussion, welche für die Klärung der Natur des Zeolithwassers interessant ist, ist im Original zu sehen. Hier kann nur erwähnt werden, daß Verf. aus seinen Zahlen, mit jenen anderer Forscher verglichen, den Beweis zieht, daß es ganz unrichtig, ja nahezu absurd ist, das Wasser des Epistilbits und des Skolezits in zwei Teile zu trennen, wie manche Mineralogen tun; je nach den Versuchsbedingungen kommt man, wie Verf. zeigt, zu ganz verschiedenen Resultaten. Was den Mesolith betrifft, welcher meist als eine isomorphe Mischung von Natrolith und Skolezit betrachtet wird, so bemerkt Verf., daß der untere Teil der Entwässerungscurve des Mesoliths jener des Natroliths, der obere Teil jener des Skolezits ähnlich ist.

Der Verf. hat für den Thomsonit bewiesen, daß das bei einer genügend hohen Temperatur erhitzte Mineral, welches das abgegebene Wasser wieder aufgenommen hat, nicht in den ursprünglichen Zustand zurückkehrt. Mit  $HCl$ , wie es bei dem Heulandit näher beschrieben wurde, behandelt, wird es langsamer als das natürliche Mineral zersetzt.

Apophyllit. Das Pulver der Krystalle von Bergen Hill gibt sein Wasser bei zunehmender Temperatur im feuchten Luftstrome folgendermaßen ab:

bei	115°	200°	245°	273°	297°	354°	405°
Gewichtsverlust	0,13	0,70	1,77	8,94	9,28	10,44	13,60 %

Die auf Grund dieser Angaben construierte Entwässerungscurve zeigt einen so deutlichen Knick, daß es nötig ist, das Wasser des Minerals in zwei Teile zu trennen: der eine muß gelöstes, der andere Constitutionswasser darstellen. Die

Wirklichkeit des Knickes geht auch aus der Tatsache hervor, daß der Apophyllit bei 272° im trockenen Luftstrome erhitzt, denselben Gewichtsverlust wie im feuchten Luftstrome geliefert hat. Der Apophyllit ist sehr compliciert, und daher hat Verf. vernachlässigt, seine Resultate für die Interpretation der vorhandenen Analysen anzuwenden.

Inesit. Das sehr schöne Mineral aus der Harstiggrube hat folgendes geliefert:

bei	110°	160°—164°	202°	244°	310° (im feucht. Luftstrome)
Gewichtsverlust	1,98	3,62	3,96	4,24	5,98 0/0

Nach 15stündigem Stehen an feuchter Luft sind die Unterschiede vom ursprünglichen Gewichte:

+ 0,14 0/0	am bei	110°	erhitzten	Material
+ 0,17	-	160°—164°	-	-
+ 0,14	-	202°	-	-
+ 0,10	-	244°	-	-
- 3,26	-	310°	-	-

Bis zur Temperatur von 202° ist keine Farbenänderung infolge der Erhitzung zu beobachten. Bei 244° ist die Farbe noch nahezu unverändert und selbst bei 310° ist die Abweichung noch klein. Bei höherer Temperatur schritt die Oxydation des Mangans so weit fort, daß es unmöglich wird, die Menge des entwichenen Wassers als Gewichtsverlust zu bestimmen.

Die oben mitgeteilten Zahlen lassen eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Verhalten der Zeolithe erkennen. Das ist aber nur scheinbar. Die Entwässerungscurve ist nicht eine continuierliche, sondern sie besteht aus zwei gut bestimmten Teilen. Der erste Teil entspricht dem Wasser, welches das Mineral abgeben kann, ohne starke Veränderungen zu erleiden; die Kryställchen bleiben durchsichtig, die Farbe und die Fähigkeit, das abgegebene Wasser wieder aufzunehmen, bleiben unverändert. Das Entweichen der zweiten Hälfte des Wassers bedingt dagegen eine starke Umwandlung des Minerals und eine sehr schnelle Verminderung der Geschwindigkeit der Wiederaufnahme des Wassers. Es ist noch hinzuzufügen, daß der Verlauf der Entwässerungscurve oberhalb 202° von der Concentration der Gasphase unabhängig ist; im trockenen Luftstrome hat Verf. bei 202° 3,85 0/0 Gewichtsverlust beobachtet. Weil das Gesamtwasser des an der Luft getrockneten, untersuchten Inesits 10,20 0/0 (directe Bestimmung) beträgt, so ist die Formel des Minerals  $(Mn, Ca)SiO_3 \cdot 0,8 H_2O$ ; wenn man  $MnO : CaO = 4 : 1$  setzt, so berechnet man für  $\frac{1}{2} H_2O$  6,34 0/0. Nun enthält der bei 202° erhitzte Inesit 6,24 0/0  $H_2O$ , welches sehr wahrscheinlich Constitutionswasser darstellt. Die Formel des Inesits wird daher  $H_2(Mn, Ca)_2Si_2O_7 + 0,6 H_2O$  ca. Die Menge des gelösten Wassers ist wechselnd, und sie kann selbst nahezu 1 Mol. erreichen (nach Hamberg).

Als Hauptresultate seiner Studien bezeichnet Verf. folgende. Erstens enthalten zahlreiche Silicate, an welchen man bis jetzt die Existenz von Constitutionswasser angenommen hat, nur gelöstes oder selbst adsorbiertes Wasser. Zweitens ist die Anwesenheit von wechselnden Mengen gelösten Wassers häufig an zahlreichen Silicaten zu finden, welche hauptsächlich Constitutionswasser besitzen (Prenit, Chrysotil, edlen Serpentin, Bowenit, Xanthophyllit, Kieselzinkerz, Inesit, Apophyllit). Nach Verf. zeigt die Literatur, daß die Erscheinung viel allgemeiner ist.

Ref.: F. Zambonini.

**15. F. Zambonini (in Sassari): Über den Dysanalit vom Monte Somma** (Rendiconti R. Accad. delle Scienze Fis. e Mat. di Napoli 1908, 134—135).

In zwei kleinen Kalkstückchen vom Monte Somma, welche die von vom Rath untersuchten weißen Diopsidkrystalle begleiteten, fand Verf. eine sehr kleine Menge eines eisengrauen bis eisenschwarzen Minerals mit nahezu metallischem, ziemlich lebhaftem Glanz. In einem der zwei Stückchen bildet das fragliche Mineral eine kleine, krystallinische, etwas blätterige Masse, im anderen ein ziemlich deutliches Kryställchen von kubischem Aussehen. Die Messungen zeigten, daß es sich wirklich um die Combination des vorherrschenden Würfels mit einigen schmalen Rhombendodekaëderflächen handelt:

$$\begin{aligned}(100): (010) &= 89^{\circ} 58' \text{ gem.}, 90^{\circ} 0' \text{ ber.} \\ (100): (110) &= 45^{\circ} 0' - 45^{\circ} 0' -\end{aligned}$$

Spaltbarkeit unvollkommen parallel den Würfelflächen. Das Mineral bleibt auch in ziemlich dünnen Splintern undurchsichtig.  $H. = 5,5$ ; das spezifische Gewicht ist etwas niedriger als jenes des Rutils. Vor dem Löthrohr ist das Mineral unschmelzbar; durch Kaliumbisulfat wird es zerstört und die Schmelzmasse ist braungelb gefärbt. Die wässrige Lösung gab mit Wasserstoffsuperoxyd eine starke Titanreaction; die Anwesenheit des Niobs im Mineral wurde mittels der Reactionen von Pennington und von Noyes gesichert. Das Calcium wurde wie gewöhnlich nachgewiesen.

Das Gesagte zeigt, daß das fragliche Mineral mit dem Dysanalit von Vogtsburg identisch ist. Am Monte Somma ist der Dysanalit von Forsterit und Glimmer begleitet. Der Dysanalit war bis jetzt in Italien nicht beobachtet worden. Verf. macht darauf aufmerksam, daß dieses Mineral am Monte Somma, zu Vogtsburg und zu Magnet Cove in metamorphosierten Kalken vorkommt.

Ref.: F. Zambonini.

**16. Derselbe: Über einige bis jetzt am Vesuv nicht beobachtete Mineralien** (Ebenda 1908, 156—159).

In den Schwefelwasserstofffumarolen des Atrio del Cavallo hat Verf. anfangs April 1908 und später Alunogen, Kalinit (Kaliumalaun) und Metavoltin beobachtet; sie waren vorwiegend von Schwefel und Gyps begleitet. Die zwei ersten Mineralien wurden bis jetzt am Vesuv nicht mit Sicherheit bestimmt, da Scacchi ausdrücklich angab, daß sie nicht existieren, weil die Salzkrusten der Fumarolen, aus deren Umkrystallisierung sie zu erhalten sind, eine viel kleinere Wassermenge enthalten, als die Zusammensetzung des Alunogens und des Kalinit verlangt. Den Metavoltin hatte Verf. (diese Zeitschr. 44, 643) als Umkrystallisierungsproduct einiger vesuvischer Sublimationen erhalten; als natürliche Bildung wurde er aber erst jetzt am Vesuv erkannt.

Die drei genannten Mineralien kommen zusammen vor. Der Alunogen bildet verworrene Aggregate von feinen, weißen Fasern mit wenig ausgesprochenem Seidenglanz, oder weiße Schüppchen, welche zu kleinen zerreibbaren Massen mit Perlmutterglanz vereinigt sind. Diese Schüppchen zeigen unter dem Mikroskop dieselben Eigenschaften wie der Alunogen von Tenerifa, welche Becke untersuchte. Die Krystalle sind nach  $\{010\}$  tafelförmig und häufig regelmäßig von  $\{100\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{1\bar{1}01\}$  begrenzt; nur ausnahmsweise ist  $\{001\}$  zu beobachten. Die vesuvischen Krystalle sind häufig weniger als jene von Tenerifa nach  $[001]$



verlängert; die zwei Formen  $\{101\}$  und  $\{\bar{1}01\}$  sind oft nahezu gleich groß, häufiger aber herrscht  $\{\bar{1}01\}$  vor, und  $\{101\}$  kann stark zurücktretten. An einigen Krystallen ist  $\{\bar{1}01\}$  so groß, daß die Richtungen  $[001]$  und  $[101]$  nahezu gleich entwickelt sind. Doppelbrechung schwach und negativ;  $c:c = 42^\circ$ . Zu  $(010)$  steht senkrecht eine Mittellinie mit großem Axenwinkel. Die Fasern der Krusten mit Seidenglanz sind nach  $[001]$  verlängert. Die chemischen Eigenschaften sind die gewöhnlichen. Außer  $SO_4$  und  $Al$  sind auch kleine Mengen von  $Fe$ ,  $K$  und  $Ca$  anwesend; es handelt sich um zufällige Beimischungen.

Viel seltener als der Alunogen ist der Kalinit, welcher mit ihm zusammen vorkommt, und kleine, weiße, krystallinische Massen bildet, welche keine deutlichen Krystalle erkennen lassen. Diese Massen sind optisch isotrop; das spezifische Gewicht ist 1,742; sie lösen sich leicht und vollständig in Wasser auf, und liefern alle die gewöhnlichen Kalinitreactionen. Eine Wasserbestimmung ergab 45,42 % (ber. 45,56 %). Der Metavoltin kommt auf und im Alunogen vor; er bildet dünne, hellgelbe oder gelbe, etwas ins Gebräunte fallende Krusten, welche im warmen Wasser schwer löslich sind. Unter dem Mikroskop bestehen sie aus hellgelben Blättchen mit hexagonalem Umriß, welche optisch einaxig negativ sind. Die optischen und chemischen Eigenschaften sind die gewöhnlichen.

Zusammen mit den drei beschriebenen Mineralien kommen auch grünliche, krystallinische Körner vor, welche nach den chemischen Eigenschaften Voltaît zu sein scheinen. Auch der Voltaît wurde am Vesuv bis jetzt nicht beobachtet.

Die Fumarolen, welche die Bildung der genannten Mineralien gezeigt haben, bieten die größte Ähnlichkeit dar mit jenen der Solfatara und der Grotta dello Zolfo bei C. Miseno, wo jene Mineralien ebenfalls vorkommen. Alle diese Fumarolen enthalten reichlichen Wasserdampf und eine kleine Menge Schwefelwasserstoff, welche zum großen Teil zu Schwefel reduciert, aber auch zu Schwefelsäure oxydiert wird, welche die naheliegenden Gesteine zerstört und die Bildung der Sulfate bedingt.

Nachträglich erwähnt Verf., daß er in einigen Fumarolen des Vesuvkegels, welche mit den oben erwähnten auf einer geraden Linie liegen, schöne, weiße Sassolinblättchen, von Schwefel und wenigem Gyps begleitet, gefunden hat. Der Sassolin bildet Täfelchen mit hexagonalem Umriß, welche zwischen gekreuzten Nicols in parallel polarisiertem Licht nahezu dunkel bleiben; im convergenten Licht beobachtet man das Interferenzbild einer zur Normale des Blättchens wenig geneigten Mittellinie ( $2E = 12^\circ$  ca.). Die Blättchen sind daher nach  $\{001\}$  tafelförmige Borsäurekrystalle, welche als Seitenflächen  $\{400\}$  und  $\{110\}$  zeigen. Manchmal sind diese vesuvischen Borsäurekrystalle nach Flächen der Zone  $[001]$  tafelförmig. Die chemischen Eigenschaften sind die gewöhnlichen. Die Borsäure war am Vesuv von Monticelli und Covelli 1817 erkannt worden.

Ref.: F. Zambonini.

17. G. Spezia (in Turin): Chemische Einwirkung von Kaliumchlorat auf Pyrit und Hauerit (Atti R. Accad. delle Scienze di Torino 1908, 43, 354—360).

Wird ein brennendes Streichholz einer Mischung von fein pulverisiertem Pyrit und Kaliumchlorat genähert, so entsteht eine heftige Explosion, wenn die Kaliumchloratmenge genügt, um nur ein Atom oder die beiden Schwefelatome des Pyrits zu oxydieren. Ist diese Menge kleiner als jene, welche nötig ist, um ein Schwefelatom zu oxydieren, oder größer als jene, welche die Oxydation

beider Schwefelatome verlangt, so entsteht keine Explosion, sondern nur eine mehr oder weniger langsame Verbrennung. Die Explosion, resp. die Verbrennung tritt auch ein, wenn man das Gemenge mit einem Glasstäbchen berührt, welches mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet ist. Das gleiche Verhalten zeigen die Mischungen von Kaliumchlorat und Schwefel, resp. Antimonit; nur ist die Reaction im Falle des Pyrits schneller. Die Gemenge von Kaliumchlorat und Hauerit liefern dagegen eine heftigere Explosion als die mit Pyrit. Wird eine Mischung von Pyrit und Kaliumchlorat mit etwas Wasser allmählich in einem Reagenzglase erhitzt, so beginnt bei  $75^{\circ}$  eine heftige Reaction, welche fortfährt, auch wenn man die Wärmequelle entfernt; die Temperatur steigt bis zum Sieden der Flüssigkeit, welche gelblich wird. Der entwichene Wasserdampf besitzt einen chlorähnlichen Geruch. Die Flüssigkeit läßt auch einen gelblichen Niederschlag absetzen. Nach einiger Zeit hört die Reaction auf. Die filtrirte Flüssigkeit reagiert sauer und gibt mit Baryumchlorid einen sehr bedeutenden Niederschlag von Baryumsulfat. Die chemische Reaction, welche stattfindet, ist nach Verf. sehr complicirt.

Die Mischungen von Schwefel, resp. Antimonit oder Hauerit und Kaliumchlorat verhalten sich ganz anders; selbst bei  $100^{\circ}$  tritt die heftige, beim Pyrit beobachtete Reaction nicht ein, und nur nach längerer Erhitzung bei  $100^{\circ}$  ist in der filtrirten Flüssigkeit ein schwacher Baryumsulfatniederschlag zu erhalten. Der Markasit mit Kaliumchlorat und Wasser gemengt verhält sich wie der Pyrit; nur beginnt die Reaction bei  $70^{\circ}$  statt  $75^{\circ}$ .

Der Pyrit wird durch Kaliumchlorat und Wasser auch bei Zimmertemperatur zersetzt; eine Mischung von 2 g  $KClO_3$ , 2,036 g Pyrit und 30 g Wasser wurde 24 Stunden lang bei  $15^{\circ}$ — $16^{\circ}$  unter wiederholtem Umrühren stehen gelassen. In der filtrirten Flüssigkeit bestimmte Verf. 0,075 g S und 0,082 g Fe. Da die Flüssigkeit starke saure Reaction gab, so ist es nach Verf. möglich, daß sie freie Schwefelsäure enthielt. Unter denselben Bedingungen werden Schwefel und Antimonit in geringerem Maße verändert, als dies in der Wärme der Fall ist. Der Verf. hat gefunden, daß der Hauerit einen Teil seines Schwefels viel leichter abgibt als der Pyrit. Das Pulver beider Mineralien wurde in demselben Luftbade erhitzt; das Glas mit dem Hauerit zeigte schon bei  $170^{\circ}$  ein schwaches Schwefelsublimat, welches im Glas mit dem Pyrit nur bei  $350^{\circ}$  beobachtet wurde. Bei letzterer Temperatur hatte das Haueritpulver eine grüne Farbe angenommen; es war in Mangansulfid umgewandelt. Bekanntlich wird der Pyrit durch einfache Erhitzung nicht zu Eisensulfür reducirt.

Der Verf. macht auf die Wichtigkeit der Unterschiede im Verhalten von Hauerit und Pyrit gegen Kaliumchlorat aufmerksam, und ist der Ansicht, daß die genaue Untersuchung der Reaction zwischen  $KClO_3$  und Pyrit vielleicht auf die Constitution des letzteren etwas Licht werfen könnte. Durch Einwirkung einer concentrirten Lösung von  $KClO_3$  auf einen Pyritwürfel bei  $90^{\circ}$  hat Verf. die Bildung von Ätzfiguren constatirt, welche von Pentagondodekaederflächen gebildet wurden.

Ref.: F. Zambonini.

18. L. Colomba (in Turin): Mineralogische Notizen über das Chisonetal (Pomarettesteinbrüche) (Atti R. Accad. delle Scienze di Torino 1908, 43, 565—575).

Im Chisonetal finden sich einige kleine Steinbrüche längs der rechten Seite des Tales, etwas oberhalb von Perosa Argentina. Sie öffnen sich in einem

schieferigen Gestein, welches unter dem Mikroskop eine Zusammensetzung zeigt, die zwischen jener eines Feldspatglimmerschiefers und jener eines feinkörnigen Gneißes schwankt. Der Feldspat ist sehr selten und in kleinen Individuen in der Gesteinsmasse unregelmäßig zerstreut, sodaß das Gestein sich mehr den Glimmerschiefeln nähert. Der Glimmer ist fast ausschließlich Biotit, mit seltenem und sehr untergeordnetem Muscovit; häufig und reichlich tritt Sillimanit in langen, farblosen Nadeln hervor, welche Lager bilden, die regelmäßig der Schieferungsebene folgen. Hier und da zeigt das Gestein eine kataklastische Structur. Große Paraklase, welche zur Schieferungsrichtung nahezu senkrecht verlaufen, durchdringen die Glimmerschiefer; ihre Wände, sowie jene der zahlreichen Lithoklase sind von kleinen Quarz- und Orthoklaskrystallen bekleidet, welchen reichliche Chlorit- und Calcitblättchen zugesellt sind. Wo die Lithoklasenwände mehr entfernt sind, sind einige Drusen zu beobachten, welche außer den genannten Mineralien auch Epidot und Amphibol zeigen.

Der Orthoklas der Lithoklase ist immer ein sehr reiner Adular (eine Analyse ergab  $\text{SiO}_2$  64,75,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  18,61,  $\text{K}_2\text{O}$  16,82,  $\text{Na}_2\text{O}$  unbestimmbare Spuren, Summe = 100,18). Seine Krystalle sind meist klein, doch hat Verf. einen Krystall beobachtet, welcher 12 cm nach  $c$  erreicht. Beobachtete Formen  $P\{001\}$ ,  $M\{010\}$ ,  $T\{110\}$ ,  $\alpha\{130\}$ ,  $q\{\bar{2}03\}$ ,  $x\{\bar{1}04\}$ ,  $t\{204\}$ . Die mit Chlorit bedeckten Krystalle zeigen alle die erwähnten Formen ( $\{130\}$  ist selten), und sind etwas nach  $a$  verlängert; die Krystalle dagegen, welche den Chloritüberzug nicht besitzen, sind flächenärmer (an ihnen wurden nur  $\{001\}$ ,  $\{110\}$  und  $\{\bar{1}04\}$ , sehr selten auch  $\{010\}$  mit linearen Flächen beobachtet) und immer in der Richtung der  $c$ -Axe gestreckt. Die Krystalle sind häufig nach den Gesetzen von Baveno und Manebach verzwillingt. Die mit Chlorit bedeckten Krystalle zeigen selten einfache Zwillinge nach einem der erwähnten Gesetze; viel häufiger sind Viellinge, deren gemeinster Typus der schon bekannte Drilling ist, welchen man als einen Manebacher Zwilling betrachten kann, mit welchem ein drittes Individuum nach dem Bavenoer Gesetze verbunden ist. Diese Drillinge sind meist nur die Endpartien von viel complexeren Gruppen, welche aus fünf, sieben oder noch mehreren Einzelindividuen bestehen, die sich in successiven Verwachsungsphasen bildeten und gegeneinander nach dem einen oder dem anderen der genannten Gesetze in Zwillingstellung stehen. Besonders an den Krystallen ohne Chloritüberzug hat Verf. Viellinge beobachtet, welche aus vier Individuen in Kreuzstellung bestehen (siehe Dana's Mineralogy 6<sup>th</sup> Ed., p. 347).

Die Quarzkrystalle sind niemals sehr groß; sie erreichen nur 4—5 cm nach der Hauptaxe. Die vom Verf. beobachteten Formen sind folgende: (Goldschmidt'sche Aufstellung):  $b\{2\bar{1}\bar{1}\} = \{10\bar{1}0\}$ ,  $F\{4\bar{1}\bar{3}\} = \{52\bar{7}0\}$ ,  $r\{100\} = \{10\bar{1}4\}$ ,  $i\{13.\bar{2}.\bar{2}\} = \{50\bar{5}3\}$ ,  $\omega_1\{12.\bar{3}.\bar{3}\} = \{50\bar{5}2\}$ ,  $\pi\{110\} = \{\bar{1}012\}$ ,  $\varrho\{22\bar{1}\} = \{\bar{1}044\}$ ,  $\varphi\{8.8.\bar{1}\bar{3}\} = \{\bar{7}074\}$ ,  $\mu\{210\} = \{11\bar{2}3\}$ ,  $s\{41\bar{2}\} = \{11\bar{2}4\}$ ,  $x\{4\bar{1}\bar{2}\} = \{51\bar{6}4\}$ ,  $r\{8.5.\bar{1}0\} = \{5164\}$ ,  $y\{10.\bar{2}.\bar{5}\} = \{41\bar{5}4\}$ ,  $z\{970\} = \{\bar{7}.\bar{2}.9.16\}$ . Als Grundcombination betrachtet Verf.  $bFr\varrho\pi s\mu z$ ; zu diesen Formen fügen sich mit größerer oder minderer Häufigkeit die anderen hinzu. Außer den genannten, constanten Formen kommen oft oder sehr oft  $i$ ,  $\omega_1$  vor. Von den beobachteten Formen sind  $F$ ,  $z$ ,  $\mu$  am Quarz sehr selten; vom Rhomboëder  $\omega_1$  war bis jetzt nur die entsprechende inverse Form am Quarz bekannt. Für die seltenen Formen gibt der Verf. folgende Winkelwerte:



	Grenze der Mess.:	Mittel:	Berechnet: ( $c = 1,09997$ )
$(52\bar{7}0):(\bar{4}0\bar{1}0) = 16^{\circ}12' - 16^{\circ}20'$		$16^{\circ}16'$	$16^{\circ} 6'$
$(50\bar{5}3):(\bar{4}0\bar{1}0)$	—	$25 11$	$25 17$
$(50\bar{5}2):(\bar{4}0\bar{1}0)$	$17 27 - 17 40$	$17 33\frac{1}{2}$	$17 29$
$(\bar{4}012):(\bar{4}011)$	$19 11 - 19 20$	$19 15\frac{1}{2}$	$19 22$
$(\bar{7}074):(\bar{4}0\bar{1}0)$	—	$34 55$	$34 48$
$(\bar{7}.2.9.16):(\bar{4}0\bar{1}1)$	—	$36 25$	$36 15$
$(41\bar{2}3):(\bar{4}0\bar{1}1)$	—	$25 30$	$25 41$

Die Krystallspitzen sind häufig durch Linearflächen abgestumpft, welche meist sehr rauh erscheinen, sodaß sie nicht mit Sicherheit zu bestimmen sind. Wahrscheinlich sind sie als  $\{\bar{4}013\}$  und  $\{\bar{4}015\}$  zu betrachten ( $\{\bar{4}013\}:(\bar{4}011) = 29^{\circ}-30^{\circ}$  gemessen,  $28^{\circ}41'$  berechnet.  $(\bar{4}015):(\bar{4}011) = 36^{\circ}-38^{\circ}$  gemessen,  $37^{\circ}32'$  berechnet). Außer  $\{\bar{4}013\}$  ist auch  $\{\bar{4}013\}$  anwesend.

Die kleinen und seltenen Epidotkrystalle sind nach  $b$  verlängert und bieten die Formen  $c\{004\}$ ,  $t\{100\}$ ,  $r\{\bar{4}04\}$ ,  $i\{\bar{4}02\}$ ,  $o\{011\}$ . Der Verf. beobachtete auch Zwillinge nach  $\{100\}$ .

Der Calcit kommt häufig in tafelförmigen, seltener in prismatischen Krystallen vor, welche von Chlorit bedeckt und die Formen (Goldschmidt'sche Aufstellung)  $o\{111\}$ ,  $b\{2\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $p\{100\}$ ,  $t\{11.\bar{5}.\bar{5}\}$ ,  $\delta\{110\}$ ,  $\pi\{33\bar{5}\}$  zeigen.

Der Amphibol ist sehr selten, besonders zusammen mit dem Calcit zu finden; es handelt sich um Bergkork.

Ref.: F. Zambonini.

**19. S. Di Franco** (in Catania): Neue Beobachtungen am sicilianischen Aragonit (Atti Accad. Gioenia di Scienze natur. in Catania 1908 (5<sup>a</sup>), 1, Nr. 4, 1—5).

Die Aragonitkrystalle, welche in den Höhlungen des Basalts der Umgegend von Paternò und speciell des Vallone S. Biagio vorkommen, sind meist in Büscheln mit radialer Structur vereinigt. Beobachtete Formen:  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $k\{011\}$ ,  $x\{012\}$ ; die gewöhnliche Combination ist  $bmk$ . Die Krystalle sind nach  $[001]$  verlängert mit Vorherrschen des Prismas  $\{110\}$ ; manchmal sind sie nach  $\{010\}$  tafelförmig. Selten sind die nadelförmigen Krystalle. Sehr häufig treten Zwillinge und Viellinge nach  $\{110\}$  auf; meist handelt es sich um Contactzwillinge. Der Verf. hat aber auch die bekannten Drillinge beobachtet, welche einem hexagonalen Prisma ähnlich sind; bis jetzt wurden sie in Sicilien als eine Specialität der Schwefellager betrachtet.

In dem schwefelhaltigen Kalkstein von Villarosa hat der Verf. Aragonitkrystalle gefunden, welche Contactzwillinge nach  $\{110\}$  darstellen; sie galten bis jetzt in Sicilien für eine Eigentümlichkeit des Aragonits aus den Basalten. In den Zwillingen von Villarosa ist häufig das an den Krystallen von Paternò immer anwesende  $\{011\}$  durch  $\{004\}$  ersetzt. Krystalle  $\{110\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{001\}$  hat Verf. auch in den Basalten von Aci Castello und Aci Trezza, in den Höhlungen der Einschlüsse des Basaltes der Cyklopen-Insel und im schwarzen Lava von S. Giacomo (Ätna) beobachtet; am letzten Fundorte war der Aragonit von schönen, milchigen Phillipsitkrystallen begleitet. Der nadelige Typus der Aragonitkrystalle kommt besonders in den Laven der Scalazza, nahe bei Aci Reale, seltener in den Basalten des Vallone S. Biagio vor. Die nadeligen Krystalle bestehen nach dem Verf. aus zahlreichen, prismatischen Kryställchen, welche



treppenförmig enden und {001} als Endform zeigen. Sie wurden auch in den Höhlungen der erratischen Basaltblöcke des Vallone di Giarre gefunden.

An einigen Aragonitkrystallen von Paternò stellte die spektroskopische Prüfung die Anwesenheit von Strontiumspuren fest.

Ref.: F. Zambonini.

**20. G. Ponte** (in Catania): **Mesolith von Palagonia** (Atti Accad. Gioenia di Scienze Nat. in Catania 1908 (5<sup>a</sup>) 1, Abhandlung XV).

Während der Erweiterung der Straße, welche von Palagonia nach dem Friedhofe führt, wurden einige sehr schöne Zeolithdrusen in den palagonitischen Tuffen schon vor vielen Jahren gefunden. Es handelt sich um milchweiße, krystallinische, kugelförmige Aggregate, welche die Größe einer Nuß nicht überschreiten. Sie sind von einer dünnen Kalkspathaut bedeckt; der Bruch hat radialfaseriges Aussehen und Seidenglanz. Härte 5; spec. Gew. 2,188. Unter dem Mikroskop bestehen diese Aggregate aus Nadelchen, welche bald negative, bald positive Verlängerungsrichtung zeigen, sodaß es möglich ist, daß es sich um eine Mischung von Natrolith und Skolezit handelt. Die chemische Zusammensetzung stimmt mit jener des Mesoliths überein; eine Analyse ergab:

SiO <sub>2</sub>	46,61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,36
Na <sub>2</sub> O	11,28
K <sub>2</sub> O	0,24
CaO	4,82
H <sub>2</sub> O	10,87
	<hr/> 100,18

Aus diesen Zahlen berechnet der Verf. die Formel  $Na_4CaAl_6Si_9O_{30} \cdot 6H_2O + H_2O$ , welche eine isomorphe Mischung von zwei Natrolithmolekülen und einem Skolezitmolekül darstellt.

Über Schwefelsäure gibt der Mesolith von Palagonia eine bedeutende Wassermenge ab:

nach	1	2	3	6	10	24	160	300 Stunden
Gewichtsverlust	1,52	2,04	2,21	2,28	2,39	2,67	2,87	2,89%

Dieses Wasser wird durch ein einstündiges Stehen an feuchter Luft wieder aufgenommen.

Um die Gewichtsverluste bei allmählich steigender Temperatur festzustellen, hat der Verf. das Mineral in eine Platinschale gelegt, welche in einem Luftbade erhitzt wurde. Diese Schale hing an einem Faden, welcher mit einer Westphal'schen Wage verbunden war. Die Gewichte, welche man wegnehmen mußte, um das Gleichgewicht wieder herzustellen, lieferten die Wassermengen, welche bei jeder Temperatur entwichen. Durch blinde Versuche wurde die Correction bestimmt, welche dem wechselnden Stoß entspricht, welcher die Schale in erhitzter Luft erhält. Die Resultate des Verfs. sind folgende:

bei	40°	60°	80°	100°	120°	140°
Gewichtsverlust	1,41	1,92	2,61	3,08	3,43	3,68%
bei	160°	180°	200°	220°	240°	260°
Gewichtsverlust	3,79	3,91	4,19	4,86	5,50	5,88%

bei	280°	300°	320°	340°	360°
Gewichtsverlust	6,02	6,43	6,49	7,01	7,49%

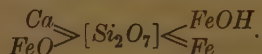
Durch Rotglühen wird die Adsorptionsfähigkeit vernichtet.

Ref.: F. Zambonini.

**21. E. Baschieri** (in Pisa): *Neue Betrachtungen über die Constitution des Ilvaits* (Processi verbali Società Toscana di Scienze Natur. in Pisa 1908, 17, 34—34).

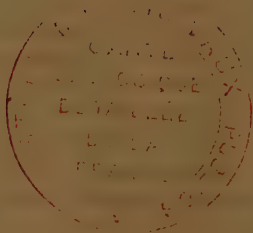
Der Verf. in Pisa und Herr Himmelbauer in Wien haben die Tschermak'sche Methode zur Gewinnung der Kieselsäuren aus den Silicaten auch für den Ilvaît angewendet, jedoch mit ganz verschiedenen Resultaten. Nach Baschieri soll der Ilvaît ein Diorthosilicat, nach Himmelbauer ein basisches Metasilicat sein. Herr Baschieri hat nun seine Versuche wiederholt und, wie früher, die Vorsichtsmaßregeln Tschermak's genau inne gehalten. Die an zwei Versuchsreihen dargestellten »Säuren« enthalten am Umwandlungspunkte 30,53 resp. 30,94%  $H_2O$ ; sie haben daher, wie die früher erhaltenen, die Zusammensetzung der Diorthokieselsäure ( $H_2O$  30,90% ber.). Der Verf. kann die Unterschiede, welche zwischen seinen Resultaten und jenen Himmelbauer's bestehen, nicht erklären; der Referent hat aber schon gezeigt (siehe Ref. diese Zeitschr. 49, 75), daß sie sehr wahrscheinlich in dem Wesen der Methode Tschermak's selbst zu finden sind. Diese Meinung des Ref. hat eine unter seiner Leitung von Hrn. Dr. Serra ausgeführte Untersuchung der Leucitsäure bestätigt, welche gezeigt hat, wie weit die Versuchsbedingungen die Zusammensetzung der erhaltenen Kieselsäuren beeinflussen.

Für den Ilvaît schlägt Baschieri folgende Constitutionsformel vor:



Das Elbaner Material, aus welchem Verf. seine Säuren dargestellt hat, hatte folgende procentische Zusammensetzung:  $SiO_2$  28,87,  $Al_2O_3$  0,85,  $Fe_2O_3$  49,79,  $FeO$  34,49,  $CaO$  43,58,  $H_2O$  4,94; Summe 99,49.

Ref.: F. Zambonini.



## VI. Krystallographisch-optische Untersuchungen.

Von

Heinrich Baumhauer in Freiburg (Schweiz).

(Fortsetzung von Bd. 47, 1)<sup>1)</sup>.

(Mit 6 Textfiguren.)

### a) Platindoppelcyanüre.

#### 1. Natriumplatincyranür $\text{Na}_2\text{PtCy}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 1).

Dieses Salz, welches abweichend von den meisten, in größeren Krystallen dargestellten Platindoppelcyanüren farblos ist und im Sonnenlichte keine Fluorescenz zeigt, wurde von Grailich<sup>2)</sup> als monoklin beschrieben. Grailich gibt an  $a:b = 0,5634$  (soll wohl heißen  $1:0,5634$ , nach jetziger Bezeichnung  $a:b = 1,7749:1$ );  $\beta = 95^\circ 34'$ . Die Länge der verticalen Axe war »wegen der Undeutlichkeit der Pyramidenflächen« nicht zu bestimmen. Beobachtete Formen:  $\{110\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{210\}$ ,  $\{120\}$ ; vorherrschend  $\{110\}$  und das Orthopinakoid. Fast ausnahmslos Zwillinge, unter zahlreichen Krystallen nicht ein sicheres einfaches Individuum. Zwillingsebene (100). Beobachtet:

$$\begin{aligned}(110):(\bar{1}10) &= 58^\circ 48' \\ (100):(110) &60 \ 36 \\ (100):(001) &84 \ 26\end{aligned}$$

Die Untersuchung der mir zur Verfügung stehenden, teilweise recht großen

1) Vergl. auch diese Zeitschr. 43, 356 und 44, 23. In letzterer Abhandlung sind einige Versehen zu corrigieren. S. 28 unten und auf den folgenden Seiten lies: »Prisma (120): ( $\bar{1}20$ )« statt »(120): ( $\bar{1}20$ )«, ferner »(100): ( $\bar{1}20$ )« statt »(100): (120)«; S. 29, dritte Zeile von oben »positiv« statt »negativ«; S. 44, neunte Zeile von oben »Wellenlänge 550« statt »Wellenlänge 500«, zwölfte Zeile von oben »Prismen ( $\bar{0}70$ ): (110)« statt »Prismen (400): (110)«.

2) Krystallographisch-optische Untersuchungen, gekrönte Preisschrift, Wien 1858 S. 103.

Krystalle — welche ich, wie die früher von mir untersuchten Platindoppelcyanüre, der Firma Dr. H. König & Co. in Leipzig-Plagwitz verdanke — führte zu einem andern Resultate, wobei allerdings meine Messungen sich denjenigen von Grailich nähern, sodaß an der Identität der von ihm und von mir untersuchten Krystalle nicht zu zweifeln ist. Ich fand, daß dieselben dem triklinen System angehören. Sie wurden zunächst so aufgestellt, daß ein manchmal recht breit entwickeltes verticales Flächenpaar das Symbol (100), zwei andere der Verticalzone angehörige, mit jener ein sechsseitiges Prisma bildende Formen die Symbole (110) und (1 $\bar{1}$ 0) erhalten. Dabei ist allerdings der nach vorn gerichtete Prismenwinkel (110):(1 $\bar{1}$ 0) ein spitzer, doch entspricht diese Aufstellung wohl am besten dem pseudo-hexagonalen Habitus bei annähernd gleich starker Entwicklung der genannten Formen.

Folgende Formen wurden beobachtet:

$a \{100\}$	$m \{110\}$	$s \{201\}$
$b \{010\}$	$\mu \{1\bar{1}0\}$	$\rho \{\bar{1}01\}$
$c \{001\}$	$r \{101\}$	$\sigma \{\bar{2}01\}$

Als Fundamentalwinkel dienten:

$$\begin{aligned} (100):(001) &= 87^{\circ}46\frac{1}{2}' & (100):(1\bar{1}0) &= 59^{\circ} 3' \\ (100):(110) &= 60^{\circ}11\frac{3}{4}' & (\bar{1}00):(\bar{1}01) &= 66^{\circ}28' \\ (\bar{1}\bar{1}0):(\bar{1}01) &= 105^{\circ}54'. \end{aligned}$$

Es ergab sich:

$$\begin{aligned} a:b:c &= 1,7010:1:0,8092. \\ \alpha &= 94^{\circ}56\frac{3}{4}', \quad \beta = 92^{\circ}48', \quad \gamma = 89^{\circ}0\frac{1}{2}'. \end{aligned}$$

Der vordere (spitze) Prismenwinkel (110):(1 $\bar{1}$ 0) beträgt  $60^{\circ}45\frac{1}{4}'$  (Normalenwinkel  $119^{\circ}44\frac{3}{4}'$ ), der von (001) und (1 $\bar{1}$ 0) vorn oben links auf (100) gebildete ebene Winkel  $85^{\circ}3\frac{1}{4}'$ . Es wurde ferner gefunden:

Gemessen:	Berechnet:
$(001):(110) = 84^{\circ}34'$	$84^{\circ}36\frac{1}{4}'$
$(001):(0\bar{1}0) \quad \text{—}$	$85 \quad 5\frac{1}{2}$
$(100):(0\bar{1}0) \quad 89 \quad 22$	$89 \quad 12$
$(100):(101) \quad 62 \quad 48\frac{1}{2}$	$62 \quad 50$
$(100):(\bar{1}01) \quad 25 \quad 51$	$25 \quad 45\frac{1}{2}$
$(100):(201) \quad 45 \quad 21\frac{1}{2}$	$45 \quad 21\frac{1}{2}$
$(\bar{1}00):(\bar{2}01) \quad 47 \quad 41$	$47 \quad 42\frac{1}{4}$
$(010):(\bar{1}10) \quad 30 \quad 11\frac{3}{4}$	$30 \quad 9$
$(0\bar{1}0):(\bar{1}\bar{1}0) \quad 30 \quad 33$	$30 \quad 36\frac{1}{4}$

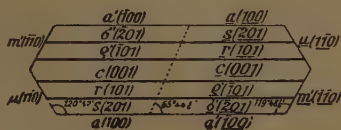
Die von mir hauptsächlich beobachtete Zwillingsbildung entspricht dem sogenannten Periklingesetze: »Zwillings- resp. Drehungsaxe die Verticalaxe c«. Die gleichartigen Flächen der Prismenzone beider Individuen fallen



also zusammen. Einen solchen Zwillings, auf die zur Verticalaxe senkrechte Ebene projiciert, zeigt Fig. 4. Ich fand an solchen Zwillingen:

	Gemessen:	Berechnet:
$(004) : (004) = 10^{\circ}55\frac{1}{4}'$		$10^{\circ}50\frac{1}{2}'$
$(104) : (\bar{1}04) \quad 9 \ 35$		$9 \ 38\frac{1}{2}$
$(204) : (\bar{2}04) \quad 7 \ 30\frac{1}{2}$		$7 \ 32\frac{1}{2}$

Fig. 4.



Die ebene, parallel zur  $c$ -Axe verlaufende Zwillingsgrenze schneidet  $(100)$  unter dem (berechneten) Winkel von  $65^{\circ}44\frac{1}{4}'$ . Eine Umlagerung (Gleitung) der Krystalsubstanz in diese Zwillingstellung findet infolge geringen Druckes sehr leicht statt. So zerbrach ein Krystall, als er vom Goniometer abgenommen wurde, und zugleich bildete sich daran ein Zwillingstück nach dem genannten Gesetze. Bei späterer Einstellung auf dem Goniometer verschwand dasselbe plötzlich wieder und eine vorher geknickte Fläche, bestehend aus  $(204)$  und  $(\bar{2}04)$ , war wieder einheitlich geworden. Beim Versuche, durch Druck zwischen den Fingern eine neue Lamelle zu erzeugen, fühlte ich ein plötzliches Zucken, und es war nun der ganze Krystall momentan in die Zwillingstellung umgesprungen, indem sich zeigte, daß  $(204)$  in  $(\bar{2}04)$  übergegangen war, während in der Prismenzone die einzelnen Flächen ihre Natur nicht verändert hatten.

An einem Krystall war noch eine andere Zwillingungsverwachsung zu erkennen, welche dem Gesetze: »Zwillingsebene  $(110)$ « entsprach. Ich konnte daran messen:  $(\bar{1}00) : (100) = 59^{\circ}32'$ , berechnet  $59^{\circ}36\frac{1}{2}'$ . Nach  $(004)$  zeigen die Krystalle vollkommene Spaltbarkeit. Will man die Krystalle so aufstellen, daß der stumpfe Prismenwinkel nach vorn gerichtet ist, also  $a < b$ , so erhält man:

$$a : b : c = 0,5879 : 1 : 0,4757.$$

$$\alpha = 87^{\circ}42'; \quad \beta = 94^{\circ}56\frac{3}{4}'; \quad \gamma = 90^{\circ}59\frac{1}{2}'.$$

Dann wird ferner:

$$\begin{aligned} a (= b \text{ oben}) &= (100) & \mu (= m \text{ oben}) &= (\bar{1}\bar{1}0) \\ b (= a \text{ oben}) &= (010) & r &= (0\bar{1}1) \\ c &= (004) & s &= (0\bar{2}1) \\ m (= \mu \text{ oben}) &= (110) & q &= (011) \\ \sigma &= (021). \end{aligned}$$

Für die folgenden Angaben sei indes die erste Aufstellung beibehalten.

Hinsichtlich des optischen Verhaltens wurde folgendes ermittelt.

Durch einen nach  $(100)$  tafelförmigen und damit vor den Spectralapparat gebrachten Krystall gingen alle Heliumlinien von Rot bis Violett hindurch. Eine photographische Aufnahme des Spectrums des durch-

gehenden weißen Lichtes mit Hilfe eines Quarzspectrographen, welche Herr Dr. Joie hierselbst auszuführen die Güte hatte, zeigte vollkommene Absorption des Ultravioletten ohne Aufhören, soweit die Aufnahme zu sehen erlaubte, also kein begrenztes Absorptionsband. Dünne Spaltungsstücke nach (001) zeigten im Konoskop ein lebhaft gefärbtes excentrisches Bild der optischen Axen mit sehr unregelmäßiger Anordnung der Farben. Das Axenbild tritt deshalb in homogener Beleuchtung, wie im *Na*-Lichte, viel schärfer hervor. Die Doppelbrechung erweist sich bei Einschaltung des Glimmerblättchens als negativ.

Eine Auslöschungsrichtung auf (001) im *Na*-Lichte ist in dem von (100) und (110) auf der Basis gebildeten ebenen Winkel zur Kante (001): (100) unter ca.  $41^\circ$  geneigt. Dies ist auch die Richtung der Trace der optischen Axenebene für die genannte Farbe auf (001). Dieselbe ändert sich aber stark mit der angewandten Farbe; von Rot (Eosin) bis Blau (blaues Glas) beträgt die scheinbare Drehung der optischen Axenebene ca.  $26^\circ$ , wobei jene Neigung zur Kante (001): (100) immer kleiner wird. Auch scheint der Winkel der optischen Axen mit abnehmender Wellenlänge des Lichtes kleiner zu werden, es wäre also  $\varrho > \nu$ . Auf (100) ist eine Auslöschungsrichtung im *Na*-Lichte in dem von (001) und (110) auf jener Fläche gebildeten ebenen Winkel zur Kante (100): (110) unter ca.  $20^\circ$  geneigt. Dieser Winkel wächst mit abnehmender Wellenlänge des Lichtes.

Um eine einigermaßen genaue Kenntnis der Lichtbrechungsverhältnisse des Salzes zu gewinnen, wurde an einer Reihe von Prismen, welche von natürlichen Krystallflächen begrenzt waren, für verschiedene Linien von Wasserstoff und Helium auf das Minimum der Ablenkung eingestellt, um daraus die Brechungsexponenten nach der einfachen (auch im folgenden stets benutzten) Formel  $n = \frac{\sin \frac{1}{2}(A + d)}{\sin \frac{1}{2}A}$ , welche für den genannten Zweck wohl ausreicht, zu berechnen. Prismen zu schleifen, ist hier schon durch den Umstand ausgeschlossen, daß die Krystalle (abgesehen von einer schon von vornherein vorhandenen Verzwillingung) durch geringen Druck Umstellungen durch Gleitung erfahren. Die hier mitgeteilten Zahlen sind übrigens aus verschiedenen Gründen wenigstens zum Teil nur als angenäherte zu betrachten.

1. Prisma (100): (110) =  $59^\circ 2'$ . Schwingungsrichtung der weniger stark gebrochenen Strahlen annähernd parallel, der anderen annähernd senkrecht zur Prismenkante.

	D		
He rot (668)	4,5208	4,6009	0,0804
H rot	4,5234	4,6023	0,0789
He gelb	4,5333	4,6074	0,0744
He grün	4,5580	4,6203	0,0623

			<i>D</i>
<i>H</i> blau	4,5636	4,6238	0,0602
<i>He</i> indigo	4,5870	4,6406	0,0536

2. Prisma (100):( $\overline{110}$ ) =  $59^{\circ}04'$ . Schwingungsrichtungen wie bei 1.

			<i>D</i>
<i>He</i> rot	4,5223	—	—
<i>He</i> gelb	4,5360	4,6098	0,0738
<i>He</i> grün	4,5598	4,6227 ca.	0,0629
<i>He</i> indigo	4,5865	4,6413 ca.	0,0548

Wie man sieht, weichen die letzteren Zahlen von den ersteren meist schon in der dritten Decimale ab, während die entsprechenden Differenzen besser übereinstimmen. Nach der Lage der optischen Axenebene muß sich hier der größere Brechungsexponent dem mittleren Hauptbrechungsexponenten  $\beta$  ziemlich nähern. Aus den obigen Zahlen ergeben sich für *He* gelb, grün und indigo folgende Mittelwerte:

			<i>D</i>
gelb	4,5346	4,6086	0,0740
grün	4,5589	4,6215	0,0626
indigo	4,5868	4,6410	0,0542

3. Prisma (100):( $\overline{110}$ ) =  $60^{\circ}6'$ . Schwingungsrichtung der schwächer gebrochenen Strahlen annähernd parallel, der stärker gebrochenen annähernd senkrecht zur Prismenkante. Für *He* gelb und zum Teil für *He* rot war nicht bestimmt einzustellen.

			<i>D</i>
<i>He</i> rot	4,5487	—	—
<i>He</i> grün	4,5617	4,6279	0,0662
<i>He</i> indigo	4,5950 ca.	4,6392 ca.	0,0442

An zwei weiteren Prismen (4 und 5) (100):( $\overline{110}$ ) =  $60^{\circ}7'$  und  $60^{\circ}6'$  erhielt ich für *He* gelb im Mittel 4,5421 und 4,6098,  $D = 0,0677$ . Nach der Lage der optischen Axen ist zu erwarten, daß hier (bei 3, 4 und 5) die größeren Werte dem Brechungsexponenten  $\gamma$  sehr nahe kommen werden. Jedenfalls unterscheiden sich die Werte für  $\beta$  und  $\gamma$  relativ recht wenig voneinander, was mit der pseudohexagonalen Entwicklung der Kristalle harmoniert. Endlich wurden noch Bestimmungen gemacht mit einem 6. Prisma ( $\overline{100}$ ):(201) =  $45^{\circ}24'$ . Schwingungsrichtung der schwächer gebrochenen Strahlen annähernd senkrecht, der stärker gebrochenen annähernd parallel zur Kante des Prismas bzw. zur Axe *b*.

			<i>D</i>
<i>He</i> rot	4,5405	4,6025	0,0620
<i>H</i> rot	4,5418	4,6033	0,0615
<i>He</i> gelb	4,5518	4,6087	0,0569

	<i>D</i>		
He grün	4,5736	4,6213	0,0477
H blau	4,5799	4,6250	0,0451
He indigo	4,5984	4,6385	0,0401

Wie man sieht, ist in allen Reihen die Dispersion für die schwächer gebrochenen Strahlen größer als für die stärker gebrochenen, die Doppelbrechung nimmt also stets ab mit abnehmender Wellenlänge des Lichtes. Hierdurch, wie auch durch den optisch negativen Charakter unterscheidet sich das trikline Natriumsalz wesentlich von den bisher von mir in dieser Richtung untersuchten Platindoppelcyanüren. Beim Natriumsalz ist  $\beta$  wenig verschieden von  $\gamma$ , beide aber stehen viel weiter ab von  $\alpha$ ; doch ist stets  $\gamma$  viel größer als  $\alpha$  und  $\beta$ , welche einander nahestehen. Auch steigen die Brechungsexponenten  $\gamma$  bei den früher untersuchten Platindoppelcyanüren mit der Annäherung an das Absorptionsgebiet ungewöhnlich stark an, die Dispersion ist für  $\gamma$  viel größer als für  $\alpha$  und  $\beta$ .

Das trikline Natriumsalz zeigt im gewöhnlichen Lichte keine Fluorescenz. Indes scheint es eine zweite, stark fluorescierende Modification desselben zu geben. Eine, schon vor längerer Zeit (wohl mit Gummi) auf ein Objectglas aufgeklebte basische Platte des Salzes zeigte nämlich jetzt prächtige violette Fluorescenz, hatte sich aber auch mit sehr feinen Nadelchen besetzt, auf welche die Fluorescenz zurückzuführen ist. Diese Nadelchen sitzen gewöhnlich büschelförmig zusammen und gleichen Ausblühungen aus der farblosen Platte. Sie sind deutlich dichroitisch, in parallel zur Längsrichtung schwingendem Lichte lichtgelb, in senkrecht dazu schwingendem farblos bzw. ganz hell (die Nadeln sind sehr dünn). Auslöschung anscheinend ganz gerade, in Zwischenlage prächtige Interferenzfarben.

## 2. Strontiumplatincyaur $SrPtCy_4 \cdot 5H_2O$ .

Die farblose (stabile) Modification dieses Salzes, um welche es sich hier handelt, untersuchte ich<sup>1)</sup> krystallographisch schon früher und fand, daß dieselbe monoklin krystallisiert mit häufiger Zwillingsbildung nach (100) und (001);  $a:b:c = 0,6850:1:0,4657$ ,  $\beta$  (vorn oben) =  $94^\circ 49'$ . Flächenschiller ist nicht wahrzunehmen, indes beobachtete schon Grailich an dem (von ihm als rhombisch sphenoidisch-hemiëdrisch aufgefaßten) Körper violette Fluorescenz. Grailich und v. Lang<sup>2)</sup> geben den optischen Charakter als positiv an, sowie  $\varrho < \nu$ .

Ein Krystall des Salzes, vor den Spectralapparat gebracht, absorbierte die beiden äußersten violetten Linien des Heliumspectrum, ließ aber noch die erste und schwach die zweite violette Linie desselben durch.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 43, 359.

<sup>2)</sup> Sitzungsber. Wien. Akad. d. Wiss. 4857, 27, 46.



Die Ebene der optischen Axen ist (010). Eine Spaltungsplatte nach der Basis zeigt im Konoskop sehr schön den Austritt einer optischen Axe, während eine derartige Zwillingsplatte (nach dem Gesetze: »Zwillingssebene (100)« gebaut) zwei Axenpunkte aufweist, wie schon die obengenannten Autoren angeben. Eine Platte nach (010) zeigt eine starke Drehung der Auslöschungsrichtungen mit wechselnder Wellenlänge des durchgehenden Lichtes, also stark geneigte Dispersion der optischen Mittellinie. Die Auslöschungsschiefe gegen  $c$  im stumpfen Winkel  $\beta$  fand ich für  $Li$  zu  $48^\circ$ ,  $Na$   $19\frac{1}{2}^\circ$ ,  $Tl$   $27\frac{1}{4}^\circ$ , Kupferoxyd-Ammoniak  $44^\circ$  (ca.).

Ein natürliches Prisma (010):(110) =  $55^\circ 54'$  ergab folgende, auf die beim Natriumsalz angegebene Art ermittelte Brechungsexponenten für Helium- und Wasserstofflicht:

			$D$
$He$ rot	1,5626	1,6257(?)	0,0634
$H$ rot	1,5638	1,6264	0,0626
$He$ gelb	1,5800	1,6334	0,0534
$He$ grün	1,6152	1,6489	0,0337
$H$ blau	1,6223	1,6547	0,0324

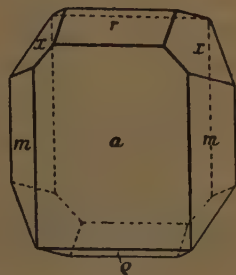
Dabei schwingt der schwächer gebrochene Strahl annähernd nach der Prismenkante, der stärker gebrochene annähernd senkrecht dazu. Für  $He$  indigo (Wellenlänge 447) erhielt ich noch 1,6959 und 1,6985, indessen sind diese Zahlen wegen der Schwierigkeit der Beobachtung unsicher. Wie man sieht, werden die annähernd nach der Axe  $c$  schwingenden Strahlen am schwächsten gebrochen, doch ist die Dispersion in der ersten Reihe bedeutend größer als in der zweiten; infolgedessen sinkt die Doppelbrechung hier ganz ähnlich wie beim Natriumsalz mit abnehmender Wellenlänge des Lichtes. Ferner ist nach dem gesamten optischen Verhalten unseres Salzes zu vermuten, daß dasselbe nicht, wie Grailich und v. Lang annahmen, optisch positiv, sondern optisch negativ sei. Die Zwillingsbildung erschwert auch hier eine genaue Untersuchung.

### 3. Rubidiumplatincyannür $Rb_2PtCy_4 \cdot 3H_2O$ (?)

(Fig. 2).

Dieses Salz erscheint in lichtgrünlichen, nach (100) tafelförmigen oder prismatischen Krystallen des monoklinen Systems, an welchen zwar, vielleicht wegen der wenig glatten Flächen, kein metallischer Schiller, wohl aber, namentlich auf Bruchflächen senkrecht zur Prismenaxe, schöne himmelblaue Fluoreszenz zu beobachten ist.

Fig. 2.



Nach Ditscheiner<sup>1)</sup>, welcher von Schrötter dargestellte Krystalle untersuchte, ist das Axenverhältnis

$$a:b:c = 0,9268:1:0,5316; \beta = 99^\circ 27\frac{1}{2}'.$$

Er beobachtete  $m\{110\}$  mit  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $q\{10\bar{1}\}$  und fand:

	Gemessen:	Berechnet:
$m:a = (110):(100) = 42^\circ 26'$		—
$r:a = (101):(100) = 53\ 14$		$53^\circ 12'$
$q:a = (10\bar{1}):(100) = 67\ 30$		$67\ 28$
$r:q = (101):(\bar{1}01) = 59\ 23$		$59\ 20$
$r:m = (101):(110) = 63\ 49$		$63\ 46$
$q:m = (10\bar{1}):(110) = —$		$73\ 34$

Ich selbst beobachtete außer  $a$ ,  $b$ ,  $m$ ,  $r$  und  $q$  noch  $x\{121\}$ . Das Axenverhältnis berechnete ich aus  $(100):(101) = 53^\circ 14'$ ,  $(100):(10\bar{1}) = 67^\circ 49\frac{3}{4}'$  und  $(100):(110) = 42^\circ 32\frac{1}{2}'$ , woraus folgt

$$a:b:c = 0,9313:1:0,5325; \beta \text{ (vorn oben)} = 99^\circ 48\frac{1}{4}'.$$

Ich fand ferner:

	Gemessen:	Berechnet:
$(110):(\bar{1}10) = 94^\circ 55\frac{1}{4}'$		$94^\circ 55'$
$(110):(10\bar{1}) = 73\ 53\frac{3}{4}$		$73\ 54\frac{1}{2}$
$(101):(10\bar{1}) = 59\ 10$		$59\ 9\frac{1}{4}$
$(100):(121) = 62\ 40\frac{1}{2}$		$62\ 43\frac{3}{4}$
$(110):(121) = 39\ 4$		$39\ 7\frac{3}{8}$
$(10\bar{1}):(121) = 113\ 1$		$112\ 59$
$(10\bar{1}):(\bar{1}2\bar{1}) = 67\ 5\frac{1}{2}$		$67\ 4$

Über die krystallographischen Verhältnisse von Kaliumplatincyanoür  $K_2PtCy_4 \cdot 3H_2O$  hat schon Grailich<sup>2)</sup> Angaben gemacht. Nach ihm krystallisiert dieses Salz rhombisch mit  $a:b:c = 0,8795:1:0,2736$ ;  $(110):(\bar{1}\bar{1}0) = 82^\circ 39'$  (nach Gmelin  $83^\circ 0'$ ) — beim Rubidiumsals  $85^\circ 5'$ . Nimmt man  $c$  doppelt so groß,  $= 0,5472$ , so nähert es sich dem für Rubidiumplatincyanoür gefundenen Werte. Da auch die optischen Verhältnisse (siehe unten) der beiden Körper ähnliche sind, so ist zu vermuten, daß auch das Kaliumsalz in Wirklichkeit monoklin und isomorph (oder nahezu isomorph) mit dem Rubidiumsals sei.

Die Krystalle des letzteren gehen leicht in eine farblose Modification über, indem sie sich mit einer ungefärbten Schicht umranden. Auch beim Anschleifen werden sie (unter Bildung zahlreicher Sprünge) leicht mehr oder weniger farblos, ein Umstand, welcher bei der optischen Untersuchung

1) Sitzungsber. Wien. Akad. d. Wiss. 1865, 50 (II), 374 (Groth, Chem. Krystallographie 1, 359).

2) l. c. S. 99.

störend wirkt. Ein nach (100) tafelförmiger Krystall des Salzes vor den Spalt des Spectralapparates gebracht absorbierte alle violetten Linien des Heliumspectrum, desgleichen die beiden violetten Wasserstofflinien, während die blaue Wasserstofflinie noch durchgelassen wurde (desgleichen natürlich die nicht genannten Linien des Helium- und Wasserstoffspectrum). Der Dichroismus eines solchen Krystalls ist gering; ich konnte denselben nicht genauer bestimmen, weil die betreffenden einzelnen Beobachtungen einander zu widersprechen schienen, was wohl auf die Bildung verschiedener Modificationen innerhalb des Krystalls zurückzuführen ist. Es scheinen von dieser Substanz sogar drei Modificationen zu existieren, nämlich außer der hier zunächst in Betracht kommenden lichtgrünen die farblose und eine gelbe.

Schliffe annähernd senkrecht zur Axe  $c$  zeigen im Konoskop excentrisch und parallel Axe  $b$  das Bild der optischen Axen, für Rot stärker gegen  $c$  geneigt als für Blau (blaues Glas). Hieraus ist zu schließen, daß die erste Mittellinie ungefähr in die Richtung der Verticalaxe fällt. Der Charakter der Doppelbrechung ließ sich mit Hilfe des Viertelundulations-Glimmerblättchens nicht feststellen (s. indessen unten). Auf (100) eines Krystalls erschienen im roten Lichte eigentümliche, nach (010) nicht symmetrische Curven, welche mit dem monoklinen System nicht vereinbar und vielleicht auf eine teilweise schon stattgefundene Umwandlung der Krystallsubstanz in eine andere Modification zurückzuführen sind. Auch war daselbst die Auslöschung nicht ganz gerade.

Ein natürliches Prisma (100): $(\bar{1}10) = 42^{\circ}36\frac{1}{2}'$  ließ im Lichte einer Petroleumflamme erkennen, daß der annähernd zur Prismenkante schwingende Strahl stärker gebrochen wurde als der andere, nahezu senkrecht dazu schwingende; dabei war die Dispersion bei ersterem etwa siebenmal größer als bei letzterem, und die Doppelbrechung für Blau etwa dreimal so groß als für Rot. Aus den, nur ganz beiläufigen Beobachtungen ergab sich:

			$D$
für Rot (Anfang des Spectrum)	1,6074	1,6685	0,0644
- Blau (Ende des sichtbaren Spectrum)	1,6344	1,8354	0,2037

Ein anderes Prisma mit einer Fläche nahezu parallel (100) und einer zweiten, so angeschliffenen Orthodomenfläche, daß der brechende Winkel  $40^{\circ}29\frac{1}{2}'$  betrug, wobei also die Prismenkante annähernd parallel zur Axe  $b$  gerichtet war, ergab folgende Brechungsexponenten für die Schwingungsrichtung nahezu parallel zur Axe  $b$  und annähernd parallel Axe  $c$ :

			$D$
He rot	1,6056	1,6599	0,0543
H rot	1,6072	1,6615	0,0543
He gelb	1,6444	1,6964	0,0850

			<i>D</i>
He grün	—	4,8462 ca.	—
H blau	—	4,8428 ca.	—

Die Werte für den stärker gebrochenen Strahl, welcher hier annähernd in der Richtung von *c* schwingt, wachsen stark mit abnehmender Wellenlänge des Lichtes. Für den schwächer gebrochenen Strahl, welcher parallel bzw. nahezu parallel zu *b* schwingt, steigen hingegen die Brechungsexponenten langsamer mit abnehmender Wellenlänge. Die ersteren Zahlen entsprechen aber nach der mitgeteilten Orientierung der optischen Axen annähernd dem größten Hauptbrechungsexponenten  $\gamma$ , die letzteren nahezu dem kleinsten  $\alpha$ . Die Krystalle sind demnach optisch positiv und schließen sich im Gegensatz zum Natriumplatincyranür in dieser Hinsicht an die schon früher von mir untersuchten farbigen Platindoppelcyanüre (des Calciums, Baryums usw.) an, welche ebenfalls sämtlich optisch positiv sind, und bei denen  $\gamma$  bedeutend größer ist als die einander nahestehenden  $\alpha$  und  $\beta$ , wobei ferner  $\gamma$  im Gegensatz zu  $\alpha$  und  $\beta$  mit abnehmender Wellenlänge des Lichtes sehr stark ansteigt.

Hinsichtlich der optischen Eigenschaften von Kaliumplatincyranür ist noch zu bemerken, daß Grailich (l. c.) hierüber folgende Angaben macht: »Ebene der optischen Axen der Makrodiagonalschnitt; erste Mittellinie die Axe des Prismas (110). Charakter positiv, also *c* parallel *c*. Sehr starke Dispersion der optischen Axen; Axenwinkel für Rot größer als für Blau. Die vorherrschende Fluoreszenzfarbe ist ein helles Blau.« Auffallend ist, daß hier nach Grailich das Fluoreszenzlicht nicht polarisiert zu sein scheint. Übrigens schließt sich, wie man sieht, das Kaliumsalz hinsichtlich seines optischen Verhaltens eng an das Rubidiumsalm an, welcher Umstand wiederum für einen etwaigen Isomorphismus beider Körper spricht. Ich hoffe demnächst Gelegenheit zu finden, auch gute Krystalle des Kaliumsalzes daraufhin untersuchen zu können.

#### 4. Yttriumplatincyranür $Y_2Pt_3Cy_{12} \cdot 24H_2O$ <sup>1)</sup>.

Dieses tiefrote, rhombisch krystallisierende Salz (mit  $a : b : c = 0,8920 : 1 : 0,6457$  nach Topsøe) zeigt in einer Spaltungsplatte nach (001) vollkommene Absorption vom Violetten bis in's Gelbe hinein, und zwar bis dicht vor die Doppellinie *D*; *Na*-Licht wird noch hindurchgelassen. Auf den Prismenflächen erscheint ein prächtiger grüner metallischer Schiller, welcher in einer durch die Verticalaxe gehenden Ebene schwingt. Dreht man bei der Beobachtung den Krystall so, daß das auffallende Licht denselben mehr und mehr nach der Basis hin trifft, so geht der grüne metallische Schiller allmählich in schönes Blauviolett über. Das Salz scheint mit

<sup>1)</sup> Vergl. diese Zeitschr. 43, 366 und 44, 42.



kirschroter Farbe zu fluorescieren, doch ist dies nicht mit Bestimmtheit wahrzunehmen.

Ebene der optischen Axen ist (010) und  $c$  erste positive Mittellinie. Den Winkel  $2E$  bestimmte ich schon früher für  $Li$  zu  $28^{\circ}36'$  (nach Topsøe  $27^{\circ}8'$ ), für  $Na$  zu  $23^{\circ}22'$ . Derselbe nimmt also mit kleiner werdender Wellenlänge stark ab (dasselbe ist bei Calcium- und Baryumplatincyanür der Fall, auch bei Kaliumlithium- und Rubidiumlithiumplatincyanür ist  $\varrho > v$  resp. der Axenwinkel für Rot größer als für Grün; alle diese Salze sind optisch positiv).

Ein Prisma, annähernd parallel zur Axe  $c$  geschliffen (mit einer Fläche nahezu parallel (110)) mit dem brechenden Winkel von  $45^{\circ}32'$  zeigte im Lichte der Petroleumflamme zwei rote Bilder, ein ganz schmales, weniger abgelenktes, und ein sehr breites und sehr schwaches, stärker abgelenktes, wobei die Schwingungsrichtung des ersteren senkrecht, die des zweiten parallel zur Prismenkante orientiert war. Bei Anwendung von Wasserstoff- und Heliumlicht fand ich:

	$D$		
He rot	4,5899	2,0386	0,4487
H rot	4,5907	2,0552	0,4645

He gelb konnte ich bei Anwendung dieses Prismas nicht beobachten. Die Dispersion des stärker gebrochenen Strahles ist für das kleine Intervall schon zwanzigmal größer als diejenige des schwächer gebrochenen, dessen Schwingungsrichtung innerhalb der Basis allerdings nicht genauer bestimmt wurde. Doch ist nach Analogie mit den anderen farbigen Platindoppelcyanüren anzunehmen, daß  $\alpha$  und  $\beta$  hier nicht sehr voneinander verschieden sind, um so mehr aber von  $\gamma$  (nahe gleich den obigen größeren Zahlen) abstehen.

Im folgenden seien kurz die von früheren Forschern (Haidinger, Grailich, v. Lang, W. König) und von mir selbst an den (von mir) untersuchten Platindoppelcyanüren gemachten optischen Beobachtungen zusammengestellt. Es handelt sich um die Platincyanüre von 1. Natrium, 2. Strontium, 3. Rubidium, 4. Calcium, 5. Baryum, 6. Rubidiumlithium, 7. Kaliumnatrium, 8. Kaliumlithium, 9. Yttrium. Hiervon krystallisieren in der betreffenden Modification 1 triklin; 2, 3, 5 und 7 monoklin; 4, 6, 8 und 9 rhombisch. Ihre Körperfarbe, der Reihe nach intensiver werdend, ist folgende: 1 und 2 farblos, 3 lichtgrün, 4 grünlichgelb, 5 und 6 gelb, 7 orange, 8 orangerot, 9 dunkelrot. Mit Ausnahme von 1 zeigen sie Fluorescenz und zwar 2 violett, 3 himmelblau, 4—7 grün, 8 gelb, 9 wohl kirschrot<sup>1)</sup>. Mit der Fluorescenz ist mit Ausnahme von 2 und 3 metallischer Schiller

1) Nach einer, mir nachträglich gewordenen freundlichen Mitteilung des Herrn Prof. v. Kowalski fluoresciert das Yttriumsalz in rein ultravioletttem Lichte mit ziegelroter und auch das sonst nicht fluorescierende Natriumsalz mit violetter Farbe.

verbunden, und zwar bei 4 und 5 violett bis blau, 6 violett, 7 purpurrot bis blau, 8 blau, 9 grün. Der Schiller schwingt in einer durch die Längsrichtung der im allgemeinen prismatischen Krystalle gehenden Ebene; mit dem Einfallswinkel des Lichtes ändert sich auch mehr oder weniger dessen Farbe. Das Fluoreszenzlicht ist häufig bestimmt senkrecht zum Schiller polarisiert (so z. B. bei Baryum-, Kaliumlithium- und Rubidiumlithiumplatincyänür).

Hinsichtlich der Absorption sind die genannten Salze oben in der Reihenfolge aufgeführt, wie sich bei ihnen das Absorptionsgebiet vom Ultraviolett her nach den Strahlen von größerer Wellenlänge ausdehnt, und zwar von etwa  $390\mu\mu$  beim Natriumsalz bis etwa  $580\mu\mu$  beim Yttriumsalz. Die Absorption ist aber meist eine zweifache, nämlich eine fast plötzliche selective und eine allmähliche. Die erstere, welche in der Oberflächenschicht stattfindet, ist verbunden mit der Reflexion geradlinig polarisierter Strahlen, welche den metallischen Schiller bilden, die andere bezieht sich auf die dazu senkrecht schwingenden Strahlen, welche erst auf längerem Wege absorbiert werden und wahrscheinlich diejenigen sind, welche dabei zum Teil in das entsprechend schwingende Fluoreszenzlicht umgewandelt werden.

Das Resultat beider Arten von Absorption ist im wesentlichen dasselbe, wenn die Krystalle hinreichend dick sind, und die so entstehende Körperfarbe steht deshalb zur Farbe des Schillers einerseits und der der Fluoreszenz, welche längere Lichtwellen als jener aufweist, anderseits in gesetzmäßiger Beziehung. So ist z. B. bei Calciumplatincyänür: Körperfarbe grünlichgelb, Schiller violett bis blau, Fluoreszenz smaragdgrün.

Die Beziehungen der Brechungsverhältnisse zur Absorption treten besonders hervor bei den farbigen Verbindungen 3—9. Bei all diesen, optisch positiven Krystallen ist der Hauptbrechungsexponent  $\gamma$ , entsprechend der Schwingungsrichtung parallel oder nahezu parallel der Verticalaxe, weit größer als die beiden, einander nahestehenden  $\alpha$  und  $\beta$ . Auch wächst  $\gamma$  mit abnehmender Wellenlänge des Lichtes viel rascher als  $\alpha$  und  $\beta$ , und zwar wiederum um so mehr, je näher die betreffende Wellenlänge dem Absorptionsgebiete kommt; daselbst steigt er enorm an, was auf anormale Dispersion hindeutet. Die Doppelbrechung für *Hegelb*, welche im folgenden zwar nicht immer durch  $\gamma - \alpha$ , sondern auch wohl durch andere,  $\gamma$  und  $\alpha$  nahestehende Werte ausgedrückt ist — was hier auch wegen der großen Annäherung von  $\alpha$  und  $\beta$  zulässig erscheint, wenn es sich nur um einen allgemeinen Einblick in die betreffenden Verhältnisse handelt — beträgt für 3—8:

3. 0,0850	6. 0,3412 ( $\gamma - \alpha$ )
4. 0,1439 ( $\gamma - \alpha$ )	7. 0,4603
5. 0,2342	8. 0,6680 ( $\gamma - \alpha$ )

Für das Yttriumsalz konnte ich den betreffenden Wert durch Prismenmessung nicht ermitteln, doch fand ich bei dem von mir benutzten Prisma

(s. oben) für *He* rot schon  $D = 0,4645$ , während  $\gamma - \alpha$  für diese Wellenlänge bei 8 nur 0,4217 beträgt. Die Doppelbrechung der verschiedenen Körper wächst also in derselben Reihenfolge, in welcher sich das Absorptionsgebiet nach dem roten Ende des Spectrums hin weiter erstreckt.

Ein besonderes Verhalten weisen die beiden farblosen Salze des Natriums und Strontiums auf. Ersteres zeigt energische Absorption nur im Ultraviolett und im gewöhnlichen Lichte keine Fluorescenz, das zweite absorbiert noch einen Teil des Violett und zeigt violette Fluorescenz. Das erste und wahrscheinlich auch das zweite Salz ist (im Gegensatz zu 3—9) optisch negativ, die Axe der größten Elasticität geht annähernd parallel zur Axe *c*. Bei beiden ist, soweit meine Beobachtungen reichen, die Dispersion für die schwächer gebrochenen Strahlen größer als für die stärker gebrochenen, weshalb die Doppelbrechung (geringer als bei 3) mit kleiner werdender Wellenlänge abnimmt. Sie zeigen für verschiedene Farben eine stark abweichende Lage der optischen Elasticitätsaxen.

### b) Pikrate von Kalium und Ammonium.

Während bei den farbigen Platindoppelcyanüren der metallische Schiller an einen besonders großen Unterschied von  $\gamma$  gegenüber den einander nahestehenden  $\alpha$  und  $\beta$  geknüpft ist, läßt sich anderseits erwarten, daß eine solche Reflexerscheinung auch eintreten könne, wenn  $\beta$  und  $\gamma$  einander nahestehen und sich durch besondere Größe von  $\alpha$  unterscheiden. Dies dürfte wohl zutreffen für diejenigen Substanzen (wie chrysolepinsaures und aloetinsaures Kali, Fuchsin), welche nach Haidinger und W. König einen in der Richtung der Haupt- bzw. Längsaxe der Krystalle polarisierten, also senkrecht dazu schwingenden Metallschiller zeigen<sup>1)</sup>. Zu solchen Stoffen gehören nach v. Lang auch die Pikrate von Kalium und Ammonium, von welchen mir durch die Güte des Herrn Prof. Muthmann von demselben aus Acetonlösung dargestellte, besonders gut ausgebildete Krystalle zur Verfügung standen. Herrn Muthmann war schon das merkwürdige optische Verhalten dieser Krystalle aufgefallen, weshalb ich gern die Gelegenheit wahrnahm, dieselben goniometrisch und optisch eingehender zu untersuchen.

#### 1. Kaliumpikrat $C_6H_2(NO_2)_3.OK$ (Fig. 3 und 4).

Dasselbe krystallisiert rhombisch. Nach Schabus ist  $a : b : c = 0,6969 : 1 : 0,3698$ . v. Lang<sup>2)</sup> beobachtete {110} vorherrschend, dazu {044}. Die

1) Vergl. auch B. Walter, »Die Oberflächen- oder Schillerfarben«, Braunschweig 1895. Ref. in dieser Zeitschr. 28, 632.

2) Untersuchungen über die physikalischen Verhältnisse krystallisierter Körper. Zweite Reihe. Sitzungsber. Wien. Akad. 1858, 31, 144 (besonderer Abdruck, S. 29). Hier wie im folgenden sind die von v. Lang benutzten Symbole entsprechend der jetzt üblichen Reihenfolge der Axen umgeformt.

von mir untersuchten Krystalle (Fig. 3 u. 4) sind ziemlich flächenreich; sie zeigen vorherrschend  $m\{110\}$ , dann  $q\{011\}$  und  $x\{121\}$ , untergeordnet

Fig. 3.

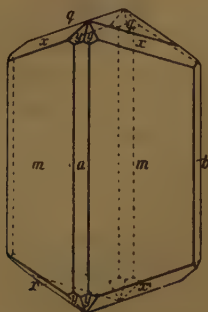
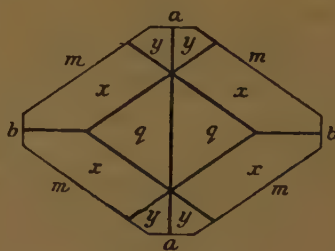


Fig. 4.



$a\{100\}$ ,  $b\{010\}$  und  $y\{211\}$ . Aus den Fundamentalwerten  $(110):(1\bar{1}0) = 69^\circ 46\frac{1}{4}'$  und  $(011):(0\bar{1}1) = 40^\circ 50\frac{3}{4}'$  folgt:

$$a:b:c = 0,6972:1:0,3723.$$

Weiterhin wurde gefunden:

	Gemessen:	Berechnet:
$(110):(010) = 55^\circ 5'$		$55^\circ 7'$
$(011):(121) \quad 28 \quad 2\frac{3}{4}$		$28 \quad 3\frac{1}{2}$
$(011):(211) \quad 45 \quad 2\frac{1}{2}$		$45 \quad 4\frac{1}{2}$
$(0\bar{1}1):(211) \quad 57 \quad 49$		$57 \quad 40\frac{3}{4}$
$(121):(1\bar{2}1) \quad 66 \quad 40\frac{3}{4}$		$66 \quad 36$
$(121):(1\bar{2}1) \quad 46 \quad 20\frac{1}{2}$		$46 \quad 22\frac{1}{2}$
$(211):(2\bar{1}1) \quad 28 \quad 34$		$28 \quad 33\frac{1}{2}$

Hinsichtlich der optischen Eigenschaften bemerkt v. Lang: »Es gelang mir, mehrere Plättchen senkrecht zur Längsrichtung herauszuspalten. Dieselben zeigen die optischen Axen; die zweite Mittellinie fällt mit der längeren Diagonale des herrschenden Prismas zusammen. Der Charakter war durch diese Plättchen nicht zu bestimmen, da wegen der großen Doppelbrechung und der wenig ebenen Oberfläche keine Curven sichtbar wurden. Legt man aber die Krystalle auf eine Prismenfläche in den Polarisationsapparat, so sieht man bei Anwendung einer homogenen Weingeistflamme sehr schöne Curvensysteme, welche auf dieser Fläche einen positiven Charakter erkennen lassen. Es ist daher der Charakter im spitzen Winkel der optischen Axen negativ und das Axenschema wird  $b\ c\ a$ . Axenwinkel für Rot kleiner als für Violett; Dispersion sehr bedeutend. Die Farbe ist braungelb, die einzelnen Farbentöne a schwefelgelb, b, c hellbraun, in dünner Lage goldgelb, und es ist  $b > c > a$ . Die Prismenflächen zeigen ausgezeichneten metallischen stahlblauen Schiller, dessen Schwingungen



senkrecht zur Längensaxe  $c = a$  sind.« Meine eigenen Beobachtungen ergaben folgendes.

a. Absorption. Ein prismatischer Krystall ließ rotes Wasserstofflicht sowohl bei verticaler (zu  $c$  paralleler) wie bei horizontaler Schwingungsrichtung durch, während die blaue Wasserstofflinie zwar für die verticale Schwingungsrichtung noch sehr schwach durchgelassen, für die horizontale hingegen ganz absorbiert wurde. Von Heliumlicht ließ ein solcher Krystall für die verticale Schwingung durch Rot bis Blaugrün (dicht hinter der grünen Linie  $502\mu$ ), für horizontale Schwingung nur Rot bis Grün, während Blaugrün schon absorbiert wurde.

Eine basische oder fast genau basische Platte ließ Wasserstoffrot nach beiden Schwingungsrichtungen gut durch, während Wasserstoffblau ausgelöscht schien. Indes war letzteres durch eine zweite Platte bei einer Schwingungsrichtung (wahrscheinlich nach Axe  $b$ ) noch schwach zu sehen. Anderseits ließ eine basische, orientiert vor dem Spectralapparat angebrachte Platte von Heliumlicht bei brachydiagonaler Schwingung alle Linien bis zur grünen durch, doch war letztere schon stark geschwächt und die blaugrüne Linie absorbiert, — bei makrodiagonaler Schwingung wurde durchgelassen Rot bis Grün, dazu schwächer auch noch die blaugrüne Linie (alle blauen und violetten Linien absorbiert). Dasselbe zeigte eine andere basische Platte, bei welcher ebenfalls das Grün für die brachydiagonale Schwingung sehr stark geschwächt war. Aus dem Gesagten ergibt sich wohl folgendes Schema für das Verhältniß der Absorption nach den krystallographischen bezw. Elasticitätsaxen:  $a > b > c = b > c > a$ , womit auch die Angabe von v. Lang übereinstimmt.

Mit Petroleumlicht beleuchtet läßt eine vor dem Spectralapparat angebrachte basische Platte nur die Strahlen von Rot bis zum Beginn des Blauen durch. Blaues Glas (welches neben blauen auch grüne Strahlen durchläßt) vor das Ocular des Apparates gehalten zeigt deshalb in diesem Falle nur den grünen Teil des Spectrums, weshalb es zur Beobachtung des optischen Verhaltens solcher Platten im grünen Lichte benutzt werden kann.

b. Axenbilder. Ein fast genau parallel zur Basis abgespaltenes Plättchen zeigte im weißen, convergenten polarisierten Lichte in der Auslöschungslage ein buntes Axenbild, bestehend aus einem Kreuz mit rot resp. grün gefärbten Armen und nach innen gebogenen Curven, ganz ähnlich wie bei dem Axenbilde einer Brookitplatte nach (100). Setzt man ein rotes Glas auf das Ocular, so sieht man einen schmalen dunklen Balken parallel  $b$  und einen breiten parallel  $a$ ; umgekehrt bei blauem Glase (also nach obigem wesentlich in grünem Lichte). Wendet man ein tiefgrünes Glas an, so erscheinen beide Balken gleich breit und dunkel. Diese Verhältnisse deuten darauf hin, daß hier, ebenso wie bei Brookit, die optischen

Axenebenen für verschiedene Farben gekreuzt sind, und zwar für Rot makrodiagonal und für Blau resp. Blaugrün brachydiagonal gerichtet. Dies wird durch folgende Beobachtung bestätigt. Dreht man die basische Platte in die Hyperbellage, so gehen bei Anwendung von rotem Glase die Hyperbeln in der Richtung der Makrodiagonale, von blauem Glase in der Richtung der Brachydiagonale auseinander, während die Erscheinung bei Anwendung von grünem Glase unbestimmt ist (man sieht dann ein dunkles Kreuz mit hellerer Mitte). Bei Beleuchtung mit Lithiumlicht (bei gleichzeitig aufgesetztem rubinrotem Glase) fand ich mit Hilfe der Axenwinkelskala des Mikroskops  $2E = 88^\circ$ , für Natriumlicht  $= 66\frac{1}{2}^\circ$ ; demnach Axenwinkel für Rot größer als für Gelb, was mit obiger Angabe von v. Lang, da derselbe eine Kreuzung der Axenebenen nicht erwähnt, nicht ohne weiteres verglichen werden kann. Den Charakter der Doppelbrechung konnte ich mit Hilfe des Glimmerblättchens nicht ermitteln, weil bei dessen Einschaltung das Axenbild verschwand (s. hierüber unten).

c. Brechungsexponenten. Zur Bestimmung der Brechungsexponenten diente zunächst ein natürliches Prisma (014): (017) mit dem brechenden Winkel  $40^\circ 35\frac{1}{2}'$  (dieser Winkel weicht von dem berechneten  $40^\circ 50\frac{3}{4}'$  ziemlich ab, weil die prismatischen Krystalle meist in der Mitte nicht ganz normal gebildet, gleichsam leicht geknickt sind; auch sind sie daselbst von einer etwas trüben Schicht, senkrecht zur Axe  $c$ , durchsetzt). Mit diesem Prisma wurden die Hauptbrechungsexponenten  $\beta$  und  $\gamma$  wie folgt bestimmt (Rot war stets schwierig einzustellen):

	$\beta$	$\gamma$	$D$
He rot	1,8352	1,9118	0,0766
H rot	1,8418	1,9159	0,0741
He gelb	1,9026	1,9523	0,0497
He grün nicht wahrnehmbar	2,0464	—	—

Die Schwingungsrichtung für  $\beta$  entspricht der Axe  $a$ , die für  $\gamma$  der Axe  $b$ . Die Dispersion ist bei  $\beta$  bedeutend größer als bei  $\gamma$ , deshalb nähern sich beide mit abnehmender Wellenlänge des Lichtes, und die Doppelbrechung  $\gamma - \beta$  nimmt in gleichem Sinne ab. Es ist daher zu erwarten, daß ein Punkt eintritt, wo beide Brechungsexponenten (wohl für Grün) gleich werden resp. weiterhin ihre Stelle vertauschen. So wäre die Kreuzung der optischen Axenebenen für verschiedene Farben (ihr Übergang aus dem makrodiagonalen in den brachydiagonalen Hauptschnitt) zu erklären.

Als zweites Prisma wurde ein Krystall mit (110): (110)  $= 110^\circ 14'$  resp.  $69^\circ 46'$  benutzt. Dieses Prisma zeigte nur das Spectrum für  $\alpha$  (verticale Schwingung), das andere für  $\gamma$  war, weil zu stark abgelenkt, nicht mehr sichtbar. Es ergaben sich folgende Brechungsexponenten:

	$\alpha$	$\gamma - \alpha$
He rot	1,5155	0,3963
H rot	1,5168	0,3991
He gelb	1,5272	0,4251
He grün	1,5605	0,4859
He blaugrün	1,5691	—
H blau	1,5766	—

Da der kleinste Brechungsexponent stets dem nach der Verticalaxe schwingenden Strahl zukommt, so ist nach den mitgeteilten Beobachtungen betreffend Lage der optischen Axen der Charakter der Doppelbrechung negativ (wie auch schon v. Lang angibt, welcher dabei für Rot die Lage der optischen Axen richtig bezeichnet). Während  $\gamma - \beta$  mit abnehmender Wellenlänge des Lichtes sinkt, findet bei  $\gamma - \alpha$  (und ebenso bei  $\beta - \alpha$ ) das Umgekehrte statt. Die Doppelbrechung  $\gamma - \alpha$  für He gelb nähert sich den größten entsprechenden, für die Platindoppelcyanüre erhaltenen Werten.

Aus den für He rot und He gelb gefundenen Zahlen:

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
He rot	1,5155	1,8352	1,9118
He gelb	1,5272	1,9026	1,9523

ergeben sich:

	$2V_a$	$2E_a$
He rot	$44^\circ 37\frac{1}{4}'$	$88^\circ 19\frac{1}{2}'$
He gelb	$33^\circ 34'$	$67^\circ 39'$

Die letzteren Werte stimmen gut mit den schon angegebenen, durch directe Beobachtung an dem basischen Plättchen erhaltenen überein, nämlich für Li  $88^\circ$ , für Na  $66\frac{1}{2}'$ . Denn Lithiumrot ( $674 \mu\mu$ ) liegt sehr nahe an He rot ( $668 \mu\mu$ ) und Natriumgelb ( $589,6$ ) sehr nahe an He gelb ( $587,6$ ).

## 2. Ammoniumpikrat $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot ONH_4$ (Fig. 5 und 6).

Laurent beobachtete an den rhombischen, mit Kaliumpikrat isomorphen Krystallen, welchen nach ihm das Axenverhältnis  $a:b:c = 0,6873:1:0,3653$  zukommt, die Formen  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  und  $\{132\}$ . V. v. Lang<sup>1)</sup> gibt Combinationen von  $\{110\}$ ,  $\{014\}$ ,  $\{010\}$  und  $\{100\}$  an, tafelförmig nach  $\{010\}$ .

Die gleichen Formen beobachtete Handl; nach ihm sind durch Vorherrschen

Fig. 5.

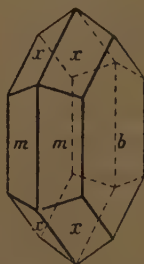
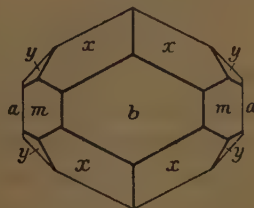


Fig. 6.



1) l. c. S. 112 bezw. S. 30.

der Prismenrichtung und Überwiegen des Brachypinakoids die Krystalle meist nadel- und plattenförmig. Nach Handl<sup>1)</sup> ist das Axenverhältnis 0,6788:1:0,3569; er führt folgende Winkel auf:

	Gemessen:	Berechnet:
(010):(110) =	55° 50'	—
(010):(011)	70 24	—
(100):(110)	34 46	34° 40'
(110):(110)	68 26	68 20
(110):(011)	79 47	79 6
(011):(011)	39 46	39 48

Ich selbst fand an den schönen, von Prof. Muthmann dargestellten Krystallen (Fig. 5 und 6) folgende Formen:  $m\{110\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $x\{121\}$ ,  $y\{211\}$ . Als Fundamentalwerte dienten:  $(121):(1\bar{2}1) = 64^\circ 56\frac{1}{2}'$ ,  $(121):(\bar{1}21) = 46^\circ 30\frac{1}{2}'$ . Hieraus folgt  $a:b:c = 0,6799:1:0,3600$ . Ferner wurde gefunden:

	Gemessen:	Berechnet:
(100):(110) =	34° 44'	34° 42 $\frac{3}{4}$ '
(010):(110)	55 46	55 47 $\frac{1}{4}$
(110):(110)	68 28	68 25 $\frac{1}{2}$
(110):(121)	54 4	54 4 $\frac{1}{4}$
(121):(121)	96 24 $\frac{3}{4}$	96 25
(110):(211)	44 6	44 3 $\frac{1}{2}$
(010):(211)	76 7 $\frac{1}{4}$	76 7
(211):(211)	27 46 $\frac{3}{4}$	27 46
(121):(211)	84 49	84 52 $\frac{1}{4}$

Hinsichtlich der optischen Eigenschaften bemerkt v. Lang (l. c.) folgendes: »Die optische Orientierung ist dieselbe wie bei der entsprechenden Kaliumverbindung. Die Krystalle zeigen auf der Fläche (010) mit Hilfe der homogenen Weingeistflamme die Ebene der optischen Axen parallel der kürzesten Krystallaxe und erweisen sich (dort!) als positiv. Plättchen, senkrecht zu (110) herausgespalten, zeigen die optischen Axen; somit steht die zweite Mittellinie senkrecht auf (010), und der Charakter im spitzen Winkel ist negativ, das Axenschema also  $b\ c\ a$ . Dispersion der optischen Axen dieselbe wie beim Kaliumsalze. Die Farbe ist citronengelb, einzelne Stellen sind hellrot gefärbt; dieselben scheinen durch chemische Veränderung (vielleicht eine andere Modification? B.) entstanden zu sein, da sie regelmäßig in Streifen parallel den äußeren Umrissen auftreten. Es ist a schwefelgelb, stellenweise orange; b, c orange bis zum schönsten Hellrot.

1) Die Krystallformen einiger chemischer Verbindungen. Sitzungsber. Wien. Akad. 1858, 32, 256 (besonderer Abdruck, S. 47).



$b > c > a$ . Auch diese Verbindung zeigt auf den Flächen parallel der Längensaxe Flächenschiller, erzeugt durch Schwingungen senkrecht zu  $c = a$ . Auf der Fläche (010) tritt derselbe mit herrlichem Blau auf, stellenweise violett durch das durchscheinende Rot der Körperfarbe. Ich selbst beobachtete folgendes:

a. Absorption. Ein Krystall, mit (010) vor den Spalt des Spectralapparates gebracht, ließ Wasserstoffrot nach  $c$  wie nach  $a$  schwingend durch, während Wasserstoffblau nur nach  $c$  schwingend gut durchgelassen, nach  $a$  schwingend hingegen absorbiert wurde. Bei Anwendung von Heliumlicht wurde Rot bis incl. Blaugrün nach  $c$  schwingend durchgelassen, während bei der Schwingungsrichtung  $a$  Rot bis incl. Grün hindurchging, dabei letzteres aber schon stark geschwächt und Blaugrün ganz absorbiert war. Bei Benutzung von Petroleumlicht bemerkt man, daß nach  $c$  schwingend alles von Rot bis zum Blau, dazu noch ein kleiner Teil des Blauen selbst, durchgelassen wird, nach  $a$  schwingend hingegen nur Rot bis an den blauen Teil des Spectrums.

Eine basische Platte ließ nach einer Schwingungsrichtung (wohl parallel  $b$ ) Rot und Blau des Wasserstoffs, nach der anderen nur Rot durch. Bei Anwendung von Heliumlicht wurde nach der einen Schwingungsrichtung Rot bis Blaugrün incl. sehr deutlich, nach der anderen nur Rot bis Grün incl. durchgelassen. Nach diesen Beobachtungen würde sich für die Absorption das Schema ergeben  $b > c = a$  (nach den krystallographischen Axen  $a > b = c$ ); vielleicht ist auch, entsprechend dem Verhalten des Kaliumsalzes und in Übereinstimmung mit der Angabe von v. Lang,  $b > c > a$  ( $a > b > c$ ).

b. Optische Axen. Eine nach (001) geschliffene Platte des Salzes zeigte im Konoskop zwischen gekreuzten Nicols ganz ähnliche Erscheinungen wie Kaliumpikrat. Mit Hilfe der Axenwinkelskala wurde hier gefunden für  $Li$  (bei gleichzeitig aufgesetztem rubinrotem Glase)  $2E = 79\frac{1}{2}^\circ$ , für  $Na = 56^\circ$ ; demnach ist auch hier der Axenwinkel für Rot größer als für Gelb. Mit dem Viertelundulations-Glimmerblättchen ließ sich auch hier der Charakter der Doppelbrechung nicht ermitteln (s. hierüber unten).

c. Brechungsexponenten. Mit Hilfe eines natürlichen Prismas (110): (010) =  $55^\circ 46\frac{1}{2}'$  (brechender Winkel) wurden einige Brechungsexponenten für die Schwingungsrichtung parallel  $c$  und eine solche innerhalb der Basis ermittelt; doch waren im zweiten Falle die Linien für  $He$  grün,  $He$  blaugrün und  $H$  blau nicht mehr wahrzunehmen.

	$\alpha$	$\beta$	$D$
$He$ rot	1,4988	1,8288	0,3300
$H$ rot	1,5000	1,8340	0,3340
$He$ gelb	1,5085	1,8794	0,3709

	$\alpha$		$D$
He grün	1,5334	—	—
He blaugrün	1,5390	—	—
H blau	1,5436	—	—

Diese Zahlen stimmen gut zu der Angabe von v. Lang, daß die Doppelbrechung negativ sei. Die Brechungsexponenten  $\alpha$ , und auch wohl  $\beta$  und  $\gamma$ , sind kleiner als beim Kaliumsalze. Ein Vergleich der Axenverhältnisse:

$$\text{Kalumpikrat} \quad a : b : c = 0,6972 : 1 : 0,3723$$

$$\text{Ammoniumpikrat} \quad a : b : c = 0,6799 : 1 : 0,3600$$

ergibt, daß bei der Ersetzung von Kalium durch Ammonium sowohl  $a$  als  $c$  eine relative Verkürzung erfahren.

## VII. Über einige Calcitzwillinge.

Von

V. Goldschmidt und R. Schröder in Heidelberg.

(Mit 3 Textfiguren.)

Herr Gustav Seligmann in Coblenz überließ uns aus seiner Sammlung drei schöne Calcitzwillinge zum Zweck krystallographischer Beschreibung, wofür wir ihm zu besonderem Dank verpflichtet sind. Dieselben mögen im folgenden abgebildet werden. Die Figuren sind von R. Schröder möglichst naturgetreu gezeichnet.

Gruppe 1. Calcit von Fiesch (Rhonetal) (Fig. 4a und 4b). Durchkreuzungszwilling nach  $\delta \cdot = -\frac{1}{2}$ . Dimensionen der Gruppe: 4:3:4 cm. Combination:  $\delta \cdot = -\frac{1}{2}$  herrschend;  $p \cdot = +1$  an manchen Stellen mit  $\delta \cdot$  alternierend.

Fig. 4a und 4b.

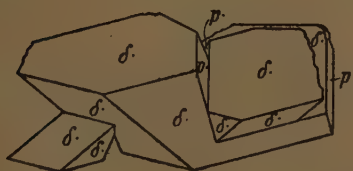
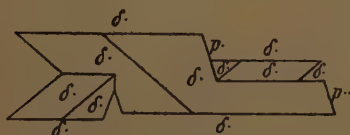
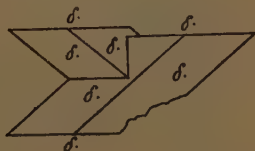


Fig. 2a und 2b.



Zwillinge nach diesem Gesetz sind nicht selten; doch konnten wir in der Literatur von Durchkreuzungen nach demselben nur die von G. vom Rath beschriebenen Vierlinge von Hüttenberg (Kärnten) und von Arken-garth dale (Yorkshire)<sup>1)</sup> auffinden. Nach Art der Ausbildung ist jedoch das

1) Diese Zeitschr. 1884, 8, 298.

vorliegende Krystallpaar so verschieden von den Genannten, daß es wohl eine Wiedergabe im Bild lohnt.

Fig. 1a zeigt die Gruppe von vorn, Fig. 1b perspectivisch. Die Aufstellung ist in den Bildern so gewählt, daß die gemeinsame Fläche  $\delta$  horizontal liegt.

Über den Fundort schreibt G. Seligmann: Er stammt aus einer Schlucht der Rhone, die die Eingeborenen Rhone-Lamme nennen, zwischen Fiesch und Aernen, von welcher Stelle auch ausgezeichnete Albite herkommen.

**Gruppe 2. Calcit von Reckingen (Rhone) (Fig. 2a und 2b).** Ebenfalls Durchkreuzungszwilling nach  $\delta = -\frac{1}{2}$ . Dem vorigen ähnlich, nur kleiner und ärmer in der Form; Dimensionen der Gruppe: 8:6:4 mm.

Beide Individuen zeigen von Formen nur  $\delta$ .

Fig. 2a zeigt den Zwilling von vorn, Fig. 2b im perspectivischen Bild. Auch hier ist die gemeinsame Fläche  $\delta$  horizontal gelegt.

**Gruppe 3. Calcit von Egremont (Fig. 3).** Juxtapositionszwilling nach  $\varphi = -2$ . Solche Zwillinge sind nicht selten. Wir finden ähnliche mehrfach abgebildet. Die vorliegende Gruppe ist ausgezeichnet durch Klarheit und Schärfe bei nicht unbedeutender Größe.

Dimensionen der Gruppe: 3,5:3,5  
6 cm.

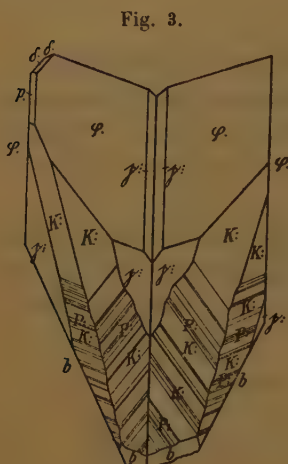
Combination:  $\varphi = -2$  herrschend;  
dazu  $K = +44$  und  $p = -52$ ,

untergeordnet:  $\delta = -\frac{1}{2}$ ;  $p = +4$ ;  $b = \infty$ ,

endlich  $P = +74$  in oscillatorischer Streifung mit  $K$ .

Die scharfen Kanten von  $\varphi$  geben der Gruppe ein eigenartiges, schönes Aussehen.

Der genauere Fundort ist nach gütiger Mitteilung von G. Seligmann die Lauine bei Reckingen, bekannt wegen seiner »Phenakite und Eisenrosen«.





## VIII. Über Kieselzinkerz, Katapleit, Diopsid.

Von

V. Goldschmidt und R. Schröder in Heidelberg.

(Hierzu Taf. II, Fig. 1 und 2.)

Bei Revision der Formenverzeichnisse für den in Ausarbeitung befindlichen Atlas der Krystallformen erschien es wünschenswert, manches nachzuprüfen, dessen Sicherheit zweifelhaft erschien. Dr. H. Philipp hat uns mit gütiger Genehmigung der Vorstände des mineralogischen Instituts der Universität Greifswald, Prof. O. Jaekel und Prof. L. Milch, mehrere Originale zu Publicationen von J. Götz und W. Schulze anvertraut, wofür wir den Genannten sehr dankbar sind. Die Messungen haben die gewünschte Abklärung gebracht. Es wurde Gelegenheit genommen, die Angaben durch möglichst naturgetreue Abbildungen zu illustrieren.

Kieselzinkerz von Altenberg bei Aachen. Der von W. Schulze (Mitt. Nat. Ver. Neu-Vorpomm. u. Rüg. 1887, 18, 59) gemessene Krystall ist in Taf. II (Fig. 1a, b) dargestellt. Die von R. Schröder in Heidelberg ausgeführte Messung bestätigte Schulze's Combination, doch hat sich noch  $v = 12(121)$  mit drei Flächen dazu gefunden. Die neue Form  $\zeta = \frac{3}{4}(334)$  (i Schulze) ist vorhanden und erscheint gesichert.

Gemessen:  $\varphi = 51^{\circ}53'$ ;  $\varrho = 30^{\circ}10'$

Berechnet:  $\varphi = 51^{\circ}55'$ ;  $\varrho = 30^{\circ}9'$

Dagegen ist die von Schulze angegebene  $\frac{2}{3}0(205)$  (i Schulze) als unsicher zu beseitigen und, da sie von niemand sonst beobachtet wurde, aus der Reihe der typischen Formen zu löschen. Die entsprechenden zwei schmalen Flächen der Zone  $po = [tsc]$  sind cylindrisch gerundet und geben einen gezogenen Reflex. Das hellere Ende des Lichtzugs entspricht dem Ort der bekannten Fläche  $r = \frac{1}{3}0(103)$ , das lichtschwächere Ende liegt in der Nähe von  $\frac{2}{3}0$ , ohne dessen Ort scharf zu markieren. Der Krystall hat somit die Combination:

Buchst. (Winkeltab.):	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>m</i>	<i>q</i>	<i>e</i>	<i>i</i>	<i>r</i>	<i>s</i>	<i>t</i>	<i>γ</i>	<i>ζ</i>	<i>v</i>
- (Schulze):	<i>c</i>	<i>b</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>r</i>	<i>m</i>	—	<i>o</i>	<i>p</i>	<i>e</i>	<i>l</i>	—
Symbol <i>pq</i> :	0	00	∞	∞5	01	03	$\frac{1}{3}$	10	30	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	42

Davon sind groß: *c a m i s*; mittel: *e*; klein: *q r γ ζ v*.

Taf. II, Fig. 4a stellt den Krystall möglichst naturgetreu im Kopfbild dar, Fig. 4b im perspektivischen Bild.

**Katapleit.** J. Götz gibt (Mitt. Nat. Ver. Vorpomm. u. Rüg. 1887, 18, 57 für Katapleit die neue Form  $z = \frac{1}{3}0(4.0.\overline{1}.30)$ . Der Krystall zeigt am Rande der Basis drei schmale Flächen von schwankender Position.

Gemessen:  $\varphi = 40^{\circ}6'$ ;  $30^{\circ}44'$

Berechnet für  $\frac{1}{2}0(4.0.\overline{1}.22)$ :  $40^{\circ}5'$ ; für  $\frac{1}{2}0(4.0.\overline{1}.25)$ :  $30^{\circ}36'$

Die Form ist als Vicinale zur Basis anzusehen. Auch Götz nennt sie vicinal. Es ist  $z = \frac{1}{3}0$  aus der Reihe der typischen Formen des Katapleits zu streichen.

**Diopsid von Ala.** Der von J. Götz (Mitt. Nat. Ver. Vorpomm. u. Rüg. 1887, 18, 54) beschriebene Krystall ist ein Zwilling nach  $a = \infty 0$ , wie in Fig. 2a, b, Taf. II dargestellt. Es fanden sich die Formen:

Buchst.:	<i>c</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>χ</i>	<i>f</i>	<i>m</i>	<i>ψ</i>	<i>M</i>	<i>p</i>	<i>u</i>	<i>v</i>	<i>s</i>	<i>o</i>	<i>λ</i>	<i>Γ</i>	<i>B</i>	<i>η</i>
Symb.:	0	00	∞0	500	300	∞	50	40	—40	1	2	—1	—2	—3	34	44	42
Miller:	001	010	400	540	340	440	504	404	$\overline{1}04$	444	224	$\overline{1}44$	$\overline{2}21$	$\overline{3}34$	344	444	424

und zwar an:

Individuum 1: *c b a χ f m ψ M p u v · o λ Γ B η*

2: *c b a · f m · · p u v s o λ · · ·*

Götz gibt außerdem drei neue Formen. Mit diesen hat es folgende Bewandnis:

$\Sigma = \frac{1}{4}^5\infty(15.4.0)$  } haben sich beide trotz sorgfältiger Messung  
 $Q = \frac{1}{4}^50(15.0.4)$  } nicht vorgefunden.

$P = \frac{1}{4}^51(15.4.4)$ . Die von Götz so symbolisierte Form liegt in der Zone zwischen den groß entwickelten Flächen  $\eta = 42(424)$ . Es ist statt  $P = \frac{1}{4}^54$  zu setzen:  $B = 44(444)$ ; eine Form, die Götz vorher an Diopsid der Straßburger Sammlung auffand. Nach der damaligen Publication erschien die Form  $B$  nicht genügend gesichert (vergl. Gdt., Index 1890, 2, 526). Durch die Messung am vorliegenden Krystall ist sie sicher gestellt. Ebenso ist  $M = 40(404)$  bestätigt.

Für  $B = 44$ . Gemessen:  $\varphi = 76^{\circ}39'$ ;  $\varrho = 68^{\circ}44'$ ;  
 $76^{\circ}44'$ ;  $68^{\circ}43'$ ;

Berechnet:  $\varphi = 76^{\circ}54'$ ;  $\varrho = 68^{\circ}54'$ .

Für  $M = 40$ . Gemessen:  $\varphi = 89^{\circ}56'$ ;  $\varrho = 68^{\circ}44'$ ;

Berechnet:  $\varphi = 90^{\circ}0'$ ;  $\varrho = 68^{\circ}26'$ .

Danach sind  $\Sigma QP$  aus dem Formenverzeichnis des Diopsids zu löschen, dagegen  $MB$  als gesichert aufzunehmen.

Es ist den Winkeltabellen von Gdt. (S. 283) zuzufügen:

Buchstab.	Sym- bol	Mil- ler	$\varphi$	$\varrho$	$\xi_0$	$\eta_0$	$\xi$	$\eta$	$x'$	$y'$	$d'$
$B$	+44	441	76°54'	68°54'	68°23'	30°34'	65°45'	42°44'	2,5251	0,5894	2,5930

Das von Götz für diesen Krystall angegebene  $c = 01(044)$  ist tatsächlich nicht vorhanden. An seine Stelle ist  $s = -1(\bar{1}11)$  zu setzen. Die Verwechslung erklärt sich durch Zurechnung der Fläche zu dem Individuum, zu dem sie nicht gehört.

Taf. II, Fig. 2a gibt von dem Zwilling ein möglichst naturgetreues Kopfbild, Fig. 2b ein perspectivisches Bild. In den Figuren ist das zweite Individuum vom ersten durch Schattierung unterschieden.

Heidelberg, December 1910.

## IX. Über Fayalit von der Insel Pantelleria.

Von

J. Soellner in Freiburg i. Br.

(Hierzu Tafel II, Fig. 3—6.)

Bei meinen Studien über den Cossyrit<sup>1)</sup> aus dem Krater Cuddia Mida auf der Insel Pantelleria fand ich ein weiteres dunkles Mineral, das sich bei oberflächlicher Betrachtung kaum von Cossyrit abhebt. Bei näherem Zusehen unterscheidet es sich jedoch deutlich durch seine mehr gedrungene Gestalt, durch weit stärkeren Glanz seiner Flächen und sehr häufig durch seine Durchsichtigkeit in gelben bis braunen Tönen. Schon die flüchtige Prüfung des Minerals ergab den ausgesprochenen Olivincharakter desselben und die genaue krystallographische und chemische Untersuchung die Zugehörigkeit zur Fayalitreihe innerhalb der Olivingruppe.

Fayalit in guten meßbaren Krystallen gehört immer noch zu den großen Seltenheiten in der Krystallwelt, dieses Vorkommen auf Pantelleria verdient daher einiges Interesse und eine genaue Untersuchung, wie sie im folgenden gegeben ist.

Sehen wir von den künstlichen Eisenfrischschlacken ab, so sind es bisher nur ganz wenige Vorkommnisse von Fayalit, an denen krystallographische und chemische Untersuchungen vorgenommen werden konnten. Streng genommen sind bisher an keinem Vorkommen die krystallographischen Elemente und die chemische Zusammensetzung zugleich bestimmt worden.

Die Iddings-Gooch und Penfield'schen<sup>2)</sup> Untersuchungen sind an Fayaliten von verschiedenen Fundorten ausgeführt worden. Die Analyse an Krystallen von Obsidian Cliff und die krystallographischen Untersuchungen an Krystallen aus Lithophysen des massigen Obsidians,  $\frac{1}{2}$  Meile

1) J. Soellner, Beiträge zur Kenntnis des Cossyrits von Pantelleria. Diese Zeitschr. 1909, 46, 518.

2) J. P. Iddings, Fayalit aus dem Yellowstone National Park. Amer. Journ. of Sc. 1885, III, 30, 58. Ref. diese Zeitschr. 1886, 11, 306.



nördlich vom Lake of the Woods. Bei dem von Iddings und Penfield<sup>1)</sup> beschriebenen Fayalit in Obsidian von Lipari, ebenso bei dem von Scacchi<sup>2)</sup> und später von Zambonini<sup>3)</sup> beschriebenen Fayalit vom Vesuv liegen nur krystallographische Messungen vor, aber keine optischen Bestimmungen und keine quantitative Analyse. Von allen anderen untersuchten natürlichen Fayalitvorkommnissen liegen nur höchstens chemische Untersuchungen oder Bestimmungen der optischen Eigenschaften<sup>4)</sup> vor, aber keine Winkelmessungen.

Über das Vorkommen des Fayalits im Krater Cuddia Mida auf Pantelleria ist nun folgendes zu bemerken. Wie ich schon in meiner Arbeit über den Cossyrit erwähnt habe<sup>5)</sup>, findet sich der Fayalit in gut ausgebildeten Krystallen zusammen mit Cossyrit, Quarzbipyramiden und allerhand Feldspäten usw. in einem feinen Grus, der den ebenen Kraterrand des kleinen parasitären Vulkankegels Cuddia Mida bedeckt. Der Vulkankegel Cuddia Mida, 594 m hoch, ist dem andesitischen Centralgebirge, der Montagna Grande, auf deren Nordwestabhänge parasitisch aufgesetzt. Der Krater gehört der Epoche der Pantelleriteruptionen an. Der feine weiß und schwarz gesprenkelte Sand, der den Kraterrand bedeckt, und in dem sich der Fayalit findet, ist hauptsächlich aus der Zersetzung pantelleritischer und pantellerittrachytischer Gesteine entstanden. Das Material derselben wurde vielleicht zum Teil in zerstäubter Form ausgeschleudert und erleichterte so die Bildung des feinen Mineralgruses, der den Kraterrand bedeckt. Wie nun die mikroskopische Untersuchung der Gesteine von Cuddia Mida und ebenso von anderen Punkten der Insel lehrt, stammt der Fayalit aus den Pantelleriten wie auch aus den von Förstner als Augitandesite

1) J. P. Iddings und S. L. Penfield, Fayalit in Obsidian von Lipari. *Americ. Journ. of Sc.* 1890, **40**, 75. Ref. diese Zeitschr. 1892, **20**, 470.

2) E. Scacchi, Über die Krystallform des Neochrysoliths. *Diese Zeitschr.* 1889, **15**, 293.

3) F. Zambonini, *Mineralogia Vesuviana*, Napoli 1910, S. 236.

4) Thomson, *Outlines of Min.* 1836, **1**, 461.

Delesse, *Bull. géol.* II, **10**, 574.

W. E. Hidden und J. B. Mackintosh, *Mineralogische Notizen.* *Amer. Journ. of Sc.* 1894, **41**, 438. Ref. diese Zeitschr. 1894, **22**, 449.

S. L. Penfield und E. H. Forbes, Über den Fayalit von Rockport, Mass., usw. *Diese Zeitschr.* 1896, **26**, 143.

D. Lovisato, Über den verwitterten Fayalit des Granulits von Villacidro (Sardinien). *Rendic. R. Acad. Lincei*, Roma 1900, **9** (II), 40—43. Ref. diese Zeitschr. 1902, **35**, 499.

S. Weidman, Das Vorkommen von Fayalit in gewissen Massengesteinen von Central-Wisconsin. *Journ. Geol.* 1904, **12**, 554—564. Ref. diese Zeitschr. 1907, **42**, 306.

J. Soellner, l. c. S. 522.

bezeichneten Gesteinen, die von Rosenbusch<sup>1)</sup> neuerdings als pantelleritische Trachyte aufgefaßt werden.

Förstner selbst scheint den Olivin resp. Fayalit in diesen Gesteinen nicht beobachtet zu haben. Rosenbusch<sup>2)</sup> erwähnt zuerst das Vorkommen von »Olivin« als spärlicher Gemengteil sowohl in den Pantelleriten wie auch in den »Augitandesiten« Förstner's. Meine Untersuchungen bestätigen das Vorkommen und die Verbreitung des Olivins resp. Fayalits in den Pantelleriten und in den »Augitandesiten«. Untersucht man Schliffe der »Augitandesite« von der Montagna Grande, der der Krater Cuddia Mida parasitisch aufgesetzt ist, so findet man den Fayalit als spärlichen Gemengteil in fast allen Schliffen. Außer in dem »Augitandesit« von der Montagna Grande findet sich der Fayalit auch in dem stromförmigen »Augitandesit« von San Gaetano an der Südwestküste von Pantelleria. In den Pantelleriten ist der Fayalit ebenfalls, wenn auch immer nur als spärlicher Gemengteil, verbreitet. Außer von Cuddia Mida habe ich ihn bis jetzt in Pantelleriten von folgenden Fundorten mikroskopisch beobachtet: Lave del Khagiar, Cala il Porticello, Monte Gelkhamar, bei Punkt 234 m zwischen Costa di Zichidi und Costa di Monastero, und westlich oberhalb Punta del Formaggio. Der Fayalit ist in diesen Pantelleriten und »Augitandesiten«, wenn auch nur ein spärlicher, so doch allgemein verbreiteter Gemengteil. Er tritt immer nur in einer Generation als Einsprengling auf und gehört zu den ältesten Bildungen der intratellurischen Periode. Er findet sich als Einschluß in den Anorthoklas- und ebenso in Aegirinaugiteinsprenglingen, ist also älter als diese beiden. Der Fayalit selbst ist frei von Einschlüssen.

Während der Effusivperiode dieser Gesteine wird der Fayalit offenbar bestandsunfähig und zeigt daher vielfach mehr oder weniger starke Corrosionserscheinungen, die auch an den losen Krystallen aus dem Krater Cuddia Mida sehr schön zu beobachten sind. In seinen mikroskopischen Eigenschaften ist der Fayalit in den beiden Gesteinen vollkommen übereinstimmend, auch die Messung der verschiedenartigsten losen Krystalle hat nie eine wesentliche Differenz ergeben.

Im Gegensatz zu den Pantelleriten und Pantellerittrachyten scheint der Olivin in den Basalten (Trachydoleriten) von der Nordwestseite von Pantelleria seinen mikroskopischen Eigenschaften nach kein Fayalit zu sein, sondern ein gewöhnlicher Olivin.

Die quantitative Beteiligung des Fayalits an der Zusammensetzung des Cossyritandes im Krater Cuddia Mida ist nur eine sehr geringe. Mehr wie die Hälfte des Sandes besteht so schon aus den hellen Gemengteilen Quarz und Feldspäten, und unter den dunklen wiegt der Cossyrit so vor,

1) H. Rosenbusch, Mikroskop. Physiogr. IV. Aufl., Stuttg. 1908, 2 (2), 926.

2) H. Rosenbusch, Mikroskop. Physiogr. II. Aufl., Stuttg. 1887, 2, 568, 686.

daß vielleicht auf hunderte von Cossyritkryställchen ein Fayalitkryställchen kommt.

Zur Isolierung des Fayalits wurde der Sand zunächst grob mit Acetylentetraubromid getrennt. Dadurch bekommt man sehr rasch eine vollkommene Trennung der hellen und dunklen Gemengteile. Die dunklen Mineralien wurden anfangs mit schweren Lösungen, wie Methylenjodid, Rohrbach'scher Lösung, weiter zu trennen versucht, aber mit negativem Erfolg. Beide waren schwerer als die schwersten Lösungen, Cossyrit, wie früher angegeben, 3,802, und der Fayalit, wie die spätere Bestimmung an isoliertem Material ergab, 4,24. Mit dem Elektromagneten war eine weitere Trennung der beiden Mineralien ebenfalls unmöglich, da beide ziemlich gleich gut angezogen werden. Es blieb daher nichts anderes übrig, als in der gleichen Weise, wie dies früher für den Cossyrit geschah, den Fayalit aus dem letzten schwersten Sande mit der Hand mechanisch auszusondern. Auf diesem allerdings etwas sehr mühsamen Wege wurden nach und nach mehrere Gramm Fayalitkrystalle ausgelesen, die für die krystallographische und chemische Untersuchung Verwendung fanden.

Der Habitus der Krystalle ist etwas verschiedenartig. Für gewöhnlich sind sie kurzsäulig nach der  $c$ -Axe mit fast vollkommen hexagonalem Habitus, entsprechend hexagonalem Prisma mit Bipyramide und Basis. Dieser scheinbar hexagonale Habitus ist bedingt durch die Formen  $\{110\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{021\}$ ,  $\{001\}$ . Die Formen  $\{120\}$  und  $\{101\}$  sind an solchen Krystallen nur sehr schmal ausgebildet. Diesen Typus zeigt Fig. 3 auf Taf. II.

Bei einem zweiten Typus sind die Krystalle ebenfalls säulig nach der  $c$ -Axe, aber gleichzeitig etwas tafelig nach  $\{010\}$ . Tafel II, Fig. 4.

Ein dritter Typus weicht von diesen beiden ziemlich stark ab. Die Krystalle desselben sind tafelig nach  $\{010\}$  und gleichzeitig stark gestreckt in der Richtung der  $a$ -Axe. Siehe Tafel II, Fig. 5.

Die säulig nach der  $c$ -Axe ausgebildeten Krystalle des Typus I und II erreichen im allgemeinen Längen bis zu 1,25 mm und Dicken in den Richtungen der  $a$ - und  $b$ -Axen von 1,1 mm. Hier und da findet man auch größere Kryställchen mit Längen bis zu 2,15 mm und Dicken bis zu 2 mm. Die größten Krystalle sind im allgemeinen diejenigen des Typus III. Sie erreichen in der Richtung der  $a$ -Axe eine maximale Länge von 2,6 mm, in der Richtung der  $c$ -Axe von 1 mm und in der Richtung der  $b$ -Axe von 0,7 mm.

In ihrem Krystallhabitus weichen sonach die Fayalite von Pantelleria sehr erheblich von den meisten anderen bisher untersuchten Fayaliten ab. Die Fayalitkrystalle aus dem Yellowstone Park<sup>1)</sup> sind alle tafelig nach  $\{100\}$

1) J. P. Iddings, Fayalit aus dem Yellowstone National Park. Amer. Journ. of Sc. 1885, 30, 53. Ref. diese Zeitschr. 1886, 11, 306.

ausgebildet. Desgleichen die von Iddings und Penfield beschriebenen Fayalite von Lipari<sup>1)</sup>. Auch die von Lacroix aus Einschlüssen im Trachyt vom Capucin (Mont Dore)<sup>2)</sup> und von Santorin<sup>3)</sup> beschriebenen Fayalite sind nach {100} tafelig ausgebildet. (Bei Lacroix's Aufstellung des Fayalits nach Des Cloizeaux mit {100} = {001}).

Nur unter den von Scacchi<sup>4)</sup> und Zambonini<sup>5)</sup> beschriebenen Fayalitkrystallen vom Vesuv findet sich außer dem nach {100} tafeligen Typus auch ein nach {040} tafeliger Typus, entsprechend dem Typus III von Pantelleria. Im Gegensatz zu den meisten vorerwähnten Fayalitvorkommnissen zeigen die Fayalite von Pantelleria nie eine tafelige Ausbildung nach {100}. {100} fehlt bei den Fayaliten von Pantelleria überhaupt vollständig als Krystallfläche.

Die Farbe der frischen Krystalle ist weingelb, grünlichgelb. Die Kryställchen sind durchscheinend bis durchsichtig und besitzen auf ihren Flächen einen starken Glasglanz. Viele Krystalle sehen schwarz undurchsichtig aus. Beim Zerschlagen sind sie im Innern wie die ganz frischen, nur eine äußerste dünne Schicht ist durch Oxydation des Eisens schwarz undurchsichtig geworden. Da die Fayalite im Gestein selbst, wie die Untersuchung von Dünnschliffen zeigt, immer ganz frisch bis außen hin sind, so ist die dunkle Rinde offenbar erst bei und nach dem Auswittern aus dem Gestein entstanden. Diese dunkle Rinde ist wahrscheinlich, wie die Analyse zeigt, als ein limonitisches Zersetzungsproduct aufzufassen.

• An der Oberfläche selbst der ganz frischen Kryställchen sind immer zahlreiche feine Vertiefungen, von Grundmasseneinbuchtungen herrührend, zu beobachten. Diese Corrosionserscheinungen sind ein sicheres Kennzeichen dafür, daß die losen Krystalle ursprünglich im Gestein selbst eingebettet waren und nicht in Hohlräumen saßen, wie die amerikanischen Fayalite und die von Lipari.

Da die Krystalle ringsum gut ausgebildet sind und ihre Flächen guten Glasglanz besitzen, so konnten die Krystallelemente bestimmt werden. Sieben ausgesucht gute Krystalle wurden vollständig gemessen und ergaben folgende Werte:

1) J. P. Iddings und S. L. Penfield l. c.

2) A. Lacroix, Sur la fayalite des enclaves volcaniques des trachytes du Capucin (Mont Dore). Bull. d. l. soc. franc. d. min. 1894, 14, 40. Ref. diese Zeitschr. 1894, 22, 278.

3) A. Lacroix, Sur les minéraux cristallisés, formés sous l'influence d'agents volatils, aux dépens des andésites de l'île de Théra (Santorin). Compt. rend. 1897, 125, 1489—1494. Ref. diese Zeitschr. 1899, 31, 66.

4) E. Scacchi l. c.

5) F. Zambonini l. c.



## Fayalit von Cuddia Mida, Pantelleria.

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a:b:c = 0,46000:1:0,58442.$$

Beobachtete Formen:  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $s\{120\}$ ,  $k\{021\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $e\{111\}$ ,  $d\{101\}$ .

	Beobachtet:	Grenzwerte:	Zahl der gem. Kanten:	Berechnet:
$e : e = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) = *39^{\circ}40'$	$39^{\circ}38' - 39^{\circ}42'$	13	—	
$e : e = (111) : (\bar{1}11)$	$*95 \quad 3 \quad 95 \quad 0 - 95 \quad 5$	11	—	
$e : e = (111) : (11\bar{1})$	$71 \quad 26\frac{1}{2} \quad 71 \quad 23\frac{1}{2} - 71 \quad 29$	21	$71^{\circ}26\frac{1}{2}'$	
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0)$	$49 \quad 23\frac{1}{2} \quad 49 \quad 21 - 49 \quad 25$	23	$49 \quad 24\frac{1}{4}$	
$s : s = (120) : (\bar{1}\bar{2}0)$	$85 \quad 14 \quad 85 \quad 10 - 85 \quad 18\frac{1}{2}$	22	$85 \quad 13\frac{3}{4}$	
$b : s = (010) : (120)$	$47 \quad 23 \quad 47 \quad 19 - 47 \quad 28$	22	$47 \quad 23\frac{1}{8}$	
$s : m = (120) : (110)$	$47 \quad 55 \quad 47 \quad 51 - 48 \quad 0$	20	$47 \quad 54\frac{3}{4}$	
$k : k = (021) : (0\bar{2}1)$	$98 \quad 34\frac{1}{2} \quad 98 \quad 31 - 98 \quad 41$	16	$98 \quad 35$	
$c : k = (001) : (021)$	$49 \quad 17\frac{1}{2} \quad 49 \quad 13 - 49 \quad 24$	17	$49 \quad 17\frac{1}{2}$	
$k : b = (021) : (010)$	$40 \quad 42\frac{1}{2} \quad 40 \quad 40\frac{1}{2} - 40 \quad 45$	14	$40 \quad 42\frac{1}{2}$	
$c : e = (001) : (111)$	$54 \quad 17 \quad 54 \quad 12 - 54 \quad 22$	22	$54 \quad 16\frac{3}{4}$	
$e : m = (111) : (110)$	$35 \quad 43 \quad 35 \quad 40 - 35 \quad 46$	22	$35 \quad 43\frac{1}{4}$	
$d : d = (101) : (10\bar{1})$	$76 \quad 42 \quad 76 \quad 36 - 76 \quad 48$	4	$76 \quad 43\frac{3}{4}$	
$b : d = (001) : (101)$	$51 \quad 39 \quad 51 \quad 36 - 51 \quad 44$	4	$51 \quad 38\frac{1}{8}$	
$c : e = (010) : (111)$	$70 \quad 10 \quad 70 \quad 7 - 70 \quad 13$	22	$70 \quad 10$	
$e : d = (111) : (101)$	$49 \quad 50 \quad 49 \quad 47 - 49 \quad 52$	13	$49 \quad 50$	

Spaltung nach  $b\{010\}$  gut, weniger gut nach  $c\{001\}$ . Die Spaltung nach  $\{010\}$  zeigt sich im Dünnschliff in zahlreichen feinen Rissen, die nach  $\{001\}$  im Vergleich dazu nur in einzelnen groben Rissen.

Die Härte ist 6,5—7.

Das spezifische Gewicht wurde mit dem Pyknometer bestimmt. Die Bestimmung wurde ausgeführt mit 3 g des reinsten Materials, das nachher zur Analyse Verwendung fand. Das Mittel von zwei gut übereinstimmenden Bestimmungen ergab den corrigierten Wert von 4,24.

Schon von kalter conc.  $HCl$  wird der Fayalit unter Abscheidung von gelatinöser  $SiO_2$  vollständig zersetzt. Vor dem Lötrohre schmilzt er leicht zu einem schwarzen magnetischen Glase.

Etwa 3,5 g des reinsten mit der Hand ausgelesenen Materials wurden zur Analyse verwendet. Dieselbe wurde auf meine Veranlassung hin von Herrn Professor Dittrich in Heidelberg ausgeführt und ergab folgende Werte unter I. Unter II stehen die entsprechenden Molekularquotienten.

## Fayalit von Cuddia Mida, Pantelleria.

Analytiker: Dittrich.

	I.	II.
$SiO_2$	28,89%	0,47834
$TiO_2$	4,19	0,04485
$Fe_2O_3$	5,08	0,03479
$FeO$	56,05	0,77978
$MnO$	3,39	0,04775
$CaO$	0,74	0,04348
$MgO$	3,11	0,07706
Alkalien	0,42	—
$H_2O$	4,07	0,05940
	99,94%	

Spec. Gewicht 4,24

Bemerkenswert ist der Gehalt an  $TiO_2$ , die jedenfalls  $SiO_2$  isomorph vertritt. Der geringe  $TiO_2$ -Gehalt bedingt aber hier anscheinend keine derartigen Abweichungen der krystallographischen Eigenschaften im Vergleich zum normalen reinen Fayalit, wie das z. B. bei den Titanolivinen im Vergleich zu den normalen Olivinen der Fall ist.

Der Gehalt an  $Fe_2O_3$  und ebenso an  $H_2O$  ist jedenfalls auf die schon oben erwähnte oberflächliche Zersetzung von manchen Fayalitkrystallen zurückzuführen. Diese Zersetzung, die sich in der Bildung einer dünnen schwarzen Haut äußert, die viele Fayalitkryställchen umgibt, besteht in einer Oxydation des  $FeO$  und Aufnahme von  $H_2O$ , das sich jedenfalls mit  $Fe_2O_3$  zu einem dichten Brauneisenerz verbindet.  $Fe_2O_3$  und  $H_2O$  der Analyse stehen untereinander fast genau im Verhältnis von 1 : 2.

5,08%  $Fe_2O_3$  und 4,07%  $H_2O$  entsprechen einer Zusammensetzung von

$Fe_2O_3$	82,60%
$H_2O$	17,40
	100,00%

Für das genaue Verhältnis  $1Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$  wären erforderlich

$Fe_2O_3$	84,64%
$H_2O$	18,36
	100,00%

Die Werte von  $Fe_2O_3$  <sup>1)</sup> und  $H_2O$  der Analyse kommen also diesem Verhältnis sehr nahe. Für die Berechnung der Fayalitformel bleibt also  $H_2O$  unberücksichtigt,  $Fe_2O_3$  muß auf  $FeO$  umgerechnet und mit dem

<sup>1)</sup> Geringe Mengen von  $Fe_2O_3$  gehören wahrscheinlich zu den Alkalien, sind jedoch hier vernachlässigt worden.

übrigen  $FeO$  vereinigt werden. Die Alkalien im Betrage von 0,42% sind jedenfalls auf geringe Verunreinigungen zurückzuführen, die hauptsächlich in den feinen Grundmasseneinbuchtungen sitzen. Sie kommen für die Berechnung der Fayalitformel nicht in Betracht. Geringe Mengen von  $SiO_2$  und  $R_2O_3$  oder  $RO$  sind an die Alkalien gebunden zu erachten, können jedoch hier vernachlässigt werden.

Nach Abzug der Alkalien und des Wassers und nach Umrechnung des Eisenoxyds in Eisenoxydul bleibt für den Fayalit folgende Zusammensetzung:

$SiO_2$	28,89%	28,89%
$TiO_2$	1,19	1,19
$FeO$	4,57	60,62
(aus $Fe_2O_3$ )		
$FeO$	56,05	
$MnO$	3,39	3,39
$CaO$	0,74	0,74
$MgO$	3,11	3,11
		97,94%

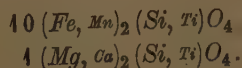
Auf 100 umgerechnet würde die Zusammensetzung des Fayalits dann sein:

$SiO_2$	29,50%	0,4884	} 0,5035 = 1
$TiO_2$	1,21	0,0151	
$FeO$	61,90	0,68116	} 1,00197 = 2
$MnO$	3,46	0,04873	
$CaO$	0,76	0,01354	
$MgO$	3,17	0,07854	
100,00%			

$SiO_2 + TiO_2$  verhalten sich also zu  $\overset{II}{RO}$  ziemlich genau wie 1:2, entsprechend einem normalen Orthosilicat. Das Verhältnis von  $(FeO + MnO) : (MgO + CaO)$  ist nahezu wie 10:1.

$$(FeO + MnO) : (MgO + CaO) = 0,90989 : 0,09208.$$

Dem Fayalit von Pantelleria kommt daher folgende Zusammensetzung zu:



Der Fayalit von Pantelleria zeigt also ein derart starkes Vorwiegen des Fayalitmoleküls gegenüber den anderen Orthosilicatmolekülen, daß derartige Mischglieder noch ohne weiteres zum Fayalit gerechnet werden können.

Zum Vergleich mit der Analyse des Fayalits von Pantelleria stelle ich die anderen bekannten Analysen von natürlichen Fayalitvorkommnissen hier unten zusammen.

	Rock- port <sup>1)</sup> :	Slievecarrach <sup>2)</sup> : a.	b.	Chey- enne Mt., Color. <sup>3)</sup> :	Obsi- dian, Cliff <sup>4)</sup> :	Wis- consin <sup>5)</sup> :	Pantel- leria:	Sar- dinien <sup>6)</sup> :
<i>SiO<sub>2</sub></i>	30,08	29,60	29,50	27,66	25,64	33,77	28,89	28,64
<i>TiO<sub>2</sub></i>	—	—	—	—	—	—	4,49	—
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	—	—	—	—	14,92	0,23	5,08	43,09
<i>FeO</i>	68,42	68,73	68,54	65,79 <sup>7)</sup>	54,75	62,09	56,05	17,55
<i>MnO</i>	0,72	1,78	5,07	4,17	—	—	3,39	8,83
<i>MgO</i>	—	—	0,30	—	1,66	—	3,14	4,09
<i>CaO</i>	—	—	—	0,47	—	—	0,74	
Alkalien	—	—	—	—	—	—	0,42	
<i>H<sub>2</sub>O</i>	0,80	—	—	—	—	—	1,07	—
Unlös. <i>SiO<sub>2</sub></i>	—	—	—	—	7,02	—	—	—
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	—	—	—	—	Spur	—	—	—
Unbestimmt	—	—	—	—	—	3,94	—	—
	99,72	100,11	98,41	98,09	100,96	100,00	99,94	99,17

Zur Bestimmung der Brechungsindices des Fayalits von Cuddia Mida wurden mit Hilfe des Wülfing'schen Schleifapparates<sup>8)</sup> drei Prismen geschliffen, deren brechende Kante jeweils einer Axe parallel verläuft. Für das eine Prisma, dessen brechende Kante parallel zur *c*-Axe ist, wurde als eine Fläche eine natürliche {010}-Fläche benutzt, die andere Fläche wurde innerhalb der verticalen Prismenzone angeschliffen. Die angeschliffene Fläche liegt bis auf eine Minute genau in der Zone. Der Winkel der brechenden Kante beträgt 23° 40'. Das zweite Prisma wurde mit seiner Kante parallel zur *a*-Axe geschliffen. Als eine Fläche diente wieder eine natürliche {010}-Fläche, die zweite wurde in der Brachydomenzone angeschliffen. Die angeschliffene Fläche liegt bis auf ein bis zwei Minuten genau in dieser Zone. Der Winkel der brechenden Kante des Prismas beträgt 22° 23½'.

An demselben angeschliffenen Krystall stand ein weiteres Prisma zur Bestimmung von  $\gamma$  zur Verfügung, gebildet von der gleichen angeschliffenen

1) Penfield und Forbes, Über den Fayalit von Rockport, Mass., l. c.

2a) Thomson l. c.

2b) Delesse l. c.

3) W. E. Hidden und J. B. Mackintosh, Mineralog. Notizen l. c.

4) J. P. Iddings, Fayalit aus dem Yellowstone Park l. c.

5) S. Weidman, Das Vorkommen von Fayalit in gewissen Massengesteinen von Central-Wisconsin l. c.

6) D. Lovisato, Über den verwitterten Fayalit des Granulits von Villacidro (Sardinien) l. c.

7) Das Eisen ist in beiden Formen zugegen, wurde aber nicht besonders getrennt.

8) Es darf wohl an dieser Stelle betont werden, daß die Anfertigung der Prismen mit Hilfe des Wülfing'schen Schleifapparates in außerordentlich schöner und eleganter Weise und sehr genau möglich war. Ohne diesen Apparat wäre es überhaupt unmöglich gewesen, aus den 1 bis 2 mm großen Kryställchen orientierte Prismen herzustellen.



Fläche und von einer natürlichen  $\{021\}$ -Fläche. Der Winkel dieses Prismas betrug  $48^\circ 43\frac{1}{2}'$ .

Das dritte Prisma verläuft mit seiner Kante parallel zur  $b$ -Axe. Da eine natürliche groß ausgebildete Fläche aus der Makrodomenzone fehlt, so mußten bei diesem Prisma beide Flächen angeschliffen werden. Zuerst wurde das Makropinakoid angeschliffen. Eine Orientierung dieser Fläche war leicht gegeben durch  $\{001\}$  und  $\{040\}$ . Die angeschliffene Fläche ist zu  $(010)$   $89^\circ 59\frac{1}{2}'$  geneigt und zu  $(001)$   $89^\circ 58\frac{1}{2}'$ . Die Genauigkeit der Lage der Fläche ist also mehr wie ausreichend. Die zweite Fläche wurde in der Makrodomenzone angeschliffen und liegt genau in dieser Zone. Der Winkel der beiden angeschliffenen Flächen beträgt  $28^\circ 38'$ . An jedem Prisma wurde mittels der Methode der Minimalablenkung immer nur je ein Brechungsindex bestimmt. Es wurde diese Methode jener anderen vorgezogen, bei welcher durch senkrechte Incidenz des Lichts auf eine Pinakoidfläche an zwei Prismen alle drei Indices bestimmt werden könnten. Auf letzterem Wege bekommt man weit ungenauere Resultate als mit der Methode der Minimalablenkung. Zur Bestimmung des Axenwinkels wurde an natürlichen Brachypinakoidplatten der spitze Axenwinkel in Luft mit Hilfe des Wülfing'schen Axenwinkelapparates gemessen und aus dem scheinbaren spitzen mit Hilfe von  $\beta$  der wahre Axenwinkel berechnet. Zur Controlle wurde  $2V$  jeweils auch aus  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  berechnet. Beide Werte zeigen gute Übereinstimmung. Da eine gewöhnliche Natriumflamme zu schwache Bilder lieferte, um eine genaue Messung zu ermöglichen, so wurden die Brechungsindices und der Axenwinkel für die grüne Linie und das Mittel der beiden gelben Linien im Spectrum der Quecksilberlampe von mir im hiesigen mathematisch-physikalischen Institut gemessen. Herr Prof. Königsberger stellte mir die nötigen Hilfsmittel dazu in liebenswürdigster Weise zur Verfügung. Die grüne Linie im Quecksilberspectrum entspricht einer Wellenlänge von  $0,5464\mu$ , das Mittel der beiden gelben Linien einer Wellenlänge von  $0,57795\mu$ . Zum Vergleich sei daran erinnert, daß Thalliumlicht einer Wellenlänge von  $0,5349\mu$  und Natriumlicht von  $0,5893\mu$  entspricht.

Brechungsindices und Axenwinkel von Fayalit von Cuddia Mida, Pantelleria, für die grüne Linie ( $0,5464\mu$ ) und das Mittel der beiden gelben Linien ( $0,57795\mu$ ) im Spectrum der Quecksilberlampe:

$\gamma$ grün ( $Hg$ ) = 1,85104	$\gamma$ gelb ( $Hg$ ) = 1,84625
$\beta$ grün ( $Hg$ ) = 1,84304	$\beta$ gelb ( $Hg$ ) = 1,83826
$\alpha$ grün ( $Hg$ ) = 1,80867	$\alpha$ gelb ( $Hg$ ) = 1,80442
$(\gamma - \alpha)$ grün ( $Hg$ ) = 0,04237	$(\gamma - \alpha)$ gelb ( $Hg$ ) = 0,04183
$(\gamma - \beta)$ grün ( $Hg$ ) = 0,00800	$(\gamma - \beta)$ gelb ( $Hg$ ) = 0,00799
$(\beta - \alpha)$ grün ( $Hg$ ) = 0,03437	$(\beta - \alpha)$ gelb ( $Hg$ ) = 0,03384

$$(\gamma \text{ grün} - \gamma \text{ gelb}) Hg = 0,00479$$

$$(\beta \text{ grün} - \beta \text{ gelb}) Hg = 0,00478$$

$$(\alpha \text{ grün} - \alpha \text{ gelb}) Hg = 0,00425.$$

$$2E \text{ grün } Hg = 103^{\circ} 43' 15''$$

$$2V \text{ grün } Hg = 50 \ 34 \ 15 \text{ (aus } 2E \text{ und } \beta)$$

$$2V \text{ grün } Hg = 50 \ 42 \text{ (aus } \alpha, \beta, \gamma).$$

$$2E \text{ gelb } Hg = 104^{\circ} 41' 15''$$

$$2V \text{ gelb } Hg = 51 \ 4 \ 15 \text{ (aus } 2E \text{ und } \beta)$$

$$2V \text{ gelb } Hg = 51 \ 2 \ 30 \text{ (aus } \alpha, \beta, \gamma).$$

Die optische Orientierung des Fayalits von Pantelleria ist folgende:

$$a = c,$$

$$b = a,$$

$$c = b.$$

Die Ebene der optischen Axen ist  $\parallel \{001\}$ . Auf  $\{010\}$  tritt die spitze Bisectrix, auf  $\{100\}$  die stumpfe senkrecht aus.  $a$  ist spitze Bisectrix, der optische Charakter daher negativ. Die Dispersion der optischen Axen ist  $\rho > v$ .

Fig. 6 auf Taf. II gibt eine Übersicht der optischen Orientierung in bezug auf die Krystallformen.

Die Lichtbrechung und Doppelbrechung sind, wie sich aus den angeführten Werten ergibt, sehr hoch. Die Polarisationsfarben auf den drei Hauptflächen, den Pinakoiden, sind sehr verschieden. Auf  $\{010\}$  ist entsprechend dem sehr niederen Wert  $(\gamma - \beta)$  zum Beispiel die Polarisationsfarbe eines ca. 0,03 mm dicken Schliffes nur »grünlichweiß« bis »fast reinweiß« in der I. Ordnung, infolge der Eigenfarbe des Minerals jedoch scheinbar gelblich. Auf  $\{100\}$  bei gleicher Dicke des Schliffes infolge des beträchtlich höheren Wertes  $(\beta - \alpha)$  Rot II. Ordnung. Am höchsten ist die Farbe auf  $\{001\}$   $(\gamma - \alpha)$ , bei gleicher Dicke des Schliffes (0,03 mm) grünlichblau bis meergrün in der III. Ordnung.

Der Pleochroismus ist in dickeren Platten sehr deutlich. Er wurde an ca. 0,25 mm dicken Platten bestimmt. An solchen ist  $b$  orangegelb,  $a = c$  grünlichgelb. Mit zunehmender Dünne der Platten wird der Pleochroismus selbstverständlich stark abgeschwächt. Aber selbst im Gesteinsdünnschliff ist der Pleochroismus des Fayalits noch deutlich wahrnehmbar. Während die gewöhnlichen Olivine im Dünnschliff vollkommen farblos durchsichtig sind und keine wahrnehmbaren Absorptionsunterschiede mehr zeigen, besitzt im Gegensatz dazu der Fayalit selbst in normalen Gesteinsdünnschliffen von ca. 0,03 mm Dicke noch eine charakteristische blaßgelbliche Eigenfarbe und deutlich wahrnehmbare Absorptionsunterschiede. Die Absorptionsfarbe für  $c = b$  ist im Dünnschliff noch deutlich gelblich, für

$a = c$  und  $b = a$  blaßgelblich mit einem Stich in's Grünliche. Die deutliche Eigenfärbung des frischen Fayalits und sein Pleochroismus sind selbst im Gesteinsdünnschliff noch ein wichtiges diagnostisches Unterscheidungsmerkmal für den Fayalit gegenüber den gewöhnlichen Olivinen. Es ist das einzig sichere Merkmal, um auf rein mikroskopischem Wege (abgesehen von einer etwaigen Messung des Axenwinkels), ohne Zuhilfenahme einer chemischen Analyse den Fayalit sofort von den übrigen Olivinen zu unterscheiden.

Meines Wissens ist auf dieses wichtige mikroskopische Unterscheidungsmerkmal für den Fayalit noch nirgends hingewiesen. Es kommt das wohl daher, daß unzweifelhafter Fayalit eingewachsen im Gestein bisher noch nicht bekannt und untersucht war. Die optischen Angaben über Fayalit bei anderen Autoren beziehen sich immer nur auf die Untersuchung von losem Material, oder auf Krystalle, die in Hohlräumen saßen, aber nicht auf eingewachsene Krystalle.

Vergleicht man die krystallographischen Constanten des Fayalits von Pantelleria mit denen anderer Fayalite, soweit von solchen Messungen vorliegen, so ergibt sich folgendes. Das Axenverhältnis des Fayalits von Pantelleria kommt sehr nahe dem des Fayalits vom Yellowstone Park, von Penfield<sup>1)</sup> aufgestellt, und ebenso dem des Fayalits vom Vesuv, das von Zambonini<sup>2)</sup> angegeben wird. Die Werte sind:

	$a$	$b$	$c$	$FeO$
Fayalit, Yellowstone Park	0,4584	: 1	0,5793 (Penfield)	65,49%
- Vesuv	0,4594	: 1	0,5806 (Zambonini)	—
- Pantelleria	0,46000	: 1	0,58112 (Soellner)	61,90

Die Differenzen sind bedingt durch die wechselnde chemische Zusammensetzung. Von dem Fayalit vom Vesuv liegt leider keine Analyse vor es scheint aber, als sei mit der Abnahme des  $FeO$ -Gehaltes ein Wachsen der Längen der Axen  $a$  und  $c$  verknüpft. Grenzwerte würden sein:

	$a$	$b$	$c$
Fayalit, Yellowstone Park	0,4584	: 1	0,5793
Forsterit, Vesuv	0,4666	: 1	0,5868

Ob diese Gesetzmäßigkeit für die ganze Olivinreihe vom Fayalit bis zum Forsterit zutrifft, ist zur Zeit noch fraglich, da zum Beispiel der Hyalosiderit von der Limburg am Kaiserstuhl mit 30%  $FeO$  und  $a : b : c = 0,46845 : 1 : 0,58996$ <sup>3)</sup> aus der Reihe herausfällt.

1) Penfield l. c.

2) Zambonini l. c. 237.

3) M. Bauer, Beiträge zur Mineralogie. Neues Jahrb. f. Min. usw. 1887, 1, 49.

Bezüglich der optischen Eigenschaften, Lichtbrechung, Doppelbrechung, Größe des Axenwinkels ist schon von Penfield und Forbes<sup>1)</sup> eine Gesetzmäßigkeit und Abhängigkeit der betreffenden Werte vom  $FeO$ -Gehalt nachgewiesen worden. Danach ist mit zunehmendem  $FeO$ -Gehalt bei den Olivinen ein Zunehmen der Lichtbrechung, eine Zunahme der Stärke der Doppelbrechung und eine Abnahme des Winkels der optischen Axen auf {010} um  $\alpha$  verbunden. Reiner Fayalit zeigt die höchste Lichtbrechung, die stärkste Doppelbrechung und den kleinsten Axenwinkel um  $\alpha$  auf {010} innerhalb der Forsterit-Olivin-Fayalitreihe.

Von annähernd reinem Fayalit liegen Bestimmungen der optischen Constanten vor nur an Fayalit von Rockport, Mass., durch Penfield und Forbes<sup>2)</sup>. Entsprechend seinem geringeren Gehalt an  $FeO$  besitzt der Fayalit von Pantelleria auch etwas geringere Werte bezüglich seiner Licht- und Doppelbrechung und einen etwas größeren Axenwinkel auf {010} als der Fayalit von Rockport. Die Gegenüberstellung der entsprechenden Werte zeigt dies ohne weiteres<sup>3)</sup>.

Fayalit:	$FeO$	$\alpha$ gelb:	$\beta$ gelb:	$\gamma$ gelb:	$(\gamma - \alpha)$ gelb:	$2V$ gelb:
Rockport	68,12	1,8236	1,8642	1,8736	0,050	$49^{\circ}50' 0''$
Pantelleria	64,90	1,80442	1,83826	1,84625	0,04483	51 1 15

Der Fayalit von Pantelleria fügt sich in die von Penfield und Forbes<sup>4)</sup> aufgestellte Tabelle bezüglich dieser Gesetzmäßigkeiten vollständig ein. Dieselbe sei mit Ergänzung durch den Fayalit von Pantelleria hier wiedergegeben.

Mineral:	Fundort:	$FeO$ %	$2V$ gelb gemessen über $\alpha$	$\beta$ gelb:
Fayalit	Rockport	68,1	$49^{\circ}50'$	1,864
»	Pantelleria	64,9	51 1	1,838
Hortonolith	Monroe	47,3	69 24	1,794
Olivin	Auvergne	43,0	89 36	1,692
»	Vesuv	42,6	89 42	—
»	Hawaii	40,3	94 2	—
»	Ägypten	9,2	94 19	1,678
»	Neu-Mexico	8,6	94 24	—

1) Penfield und Forbes l. c. 443 u. f.

2) Penfield und Forbes l. c. 444.

3) Bei der Vergleichung der Werte ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Werte für gelb nicht für die genau gleiche Wellenlänge gelten. Die Messungen von Penfield und Forbes beziehen sich auf »Gelb« ohne nähere Angabe, vermutlich auf  $Na$ -Licht. Meine Messungen auf das Gelb im  $Hg$ -Spectrum. Für  $Na$ -Licht würden die Brechungsindices und die Doppelbrechung des Fayalits von Pantelleria etwas niedriger und der Axenwinkel etwas größer sein.

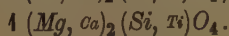
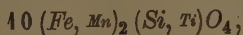
4) Penfield und Forbes l. c. 447.



Mineral:	Fundort:	FeO %	2V gelb gemessen über $\alpha$	$\beta$ gelb:
Olivin	Unbekannt	—	92° 44'	1,678
»	Ostindien	—	92 45	1,670
Forsterit	Vesuv	—	93 50	1,657

### Zusammenstellung der Eigenschaften des Fayalits von Cuddia Mida, Pantelleria.

#### Fayalit von Cuddia Mida, Pantelleria.



Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0,46000 : 1 : 0,58412.$$

Auftretende Formen:  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $s\{120\}$ ,  $k\{021\}$ ,  $e\{001\}$ ,  $e\{111\}$ ,  $d\{101\}$ .

Winkeltabelle: siehe S. 143.

Habitus der Krystalle: entweder säulig nach der  $c$ -Axe mit scheinbar hexagonalem Habitus, oder tafelig nach  $\{010\}$ , oder säulig nach der  $a$ -Axe und gleichzeitig tafelig nach  $\{010\}$ .

Spaltbarkeit: nach  $\{010\}$  gut, ziemlich gut nach  $\{001\}$ .

Spec. Gewicht: 4,24.

Härte: 6,5—7.

Farbe: weingelb bis gelbgrün, durchsichtig bis durchscheinend. Durch oberflächliche Oxydation häufig von einer dünnen schwarzen Haut überzogen, im Innern aber frisch.

Glanz: starker Glasglanz.

Lichtbrechung: sehr hohe Lichtbrechung

$\alpha$  grün (Hg) 1,80867     $\beta$  grün (Hg) 1,84304     $\gamma$  grün (Hg) 1,85104

$\alpha$  gelb (Hg) 1,80442     $\beta$  gelb (Hg) 1,83826     $\gamma$  gelb (Hg) 1,84625.

Doppelbrechung: starke Doppelbrechung ( $\gamma - \alpha$ ) grün (Hg) 0,04237, ( $\gamma - \alpha$ ) gelb (Hg) 0,04183,  $\rho > v$ . 2V grün (Hg) 50° 31' 15", 2V gelb (Hg) 54° 1' 15". Optischer Charakter negativ.

Optische Orientierung:  $a = c$ ,  $b = a$ ,  $c = b$ .

Pleochroismus: in Platten von ca. 0,25 mm Dicke  $b$  orangegelb,  $a = c$  grünlichgelb; im Dünnschliff  $b$  gelblich,  $a = c$  blaßgelblich mit einem Stich in's Grünliche.

Reactionen: von HCl unter Abscheidung gelatinöser  $\text{SiO}_2$  zersetzt, vor dem Lötrohre zu schwarzem magnetischem Glase schmelzend.

# X. Die Krystalltracht des Chlornatriums in ihrer Abhängigkeit vom Lösungsmittel.

Von

A. Ritzel in Jena.

(Mit 9 Textfiguren.)

(Mitteilung aus dem mineralogischen Institut der Universität Jena.)

**Einleitung.** Schon vor mehr als 100 Jahren hat der Abbé Hauy die Beobachtung gemacht, daß das Chlornatrium aus einer harnstoffhaltigen Lösung nicht im Würfel, sondern im Oktaëder krystallisiert. Später hat man gefunden, daß mehrere andere Stoffe eine gleiche Wirkung wie der Harnstoff ausüben. Aber das Chlornatrium ist nicht das einzige Beispiel dafür, daß die Tracht eines Krystalls durch äußere Umstände beeinflussbar ist. Vielmehr hat die Erfahrung immer wieder gezeigt, daß die Formen fast jedes Krystalls mehr oder minder stark abhängig sind von der Art des Lösungsmittels, aus denen er sich bildet. Auf diese Tatsache hat in neuester Zeit besonders Retgers<sup>1)</sup> aufmerksam gemacht und von ihm rühren auch die meisten und genauesten experimentellen Untersuchungen her. Aber dadurch ist es ihm noch nicht gelungen nachzuweisen, auf welchem Wege und durch welche Eigenschaften das Lösungsmittel den Krystall so zu beeinflussen vermag. Auch Körbs<sup>2)</sup>, der die Retgers'sche Arbeit am Chlornatrium fortgesetzt hat, läßt die Frage, warum sich das Kochsalz aus harnstoffhaltiger Lösung im Oktaëder abscheidet, offen und discutiert nur die vorhandenen Erklärungsmöglichkeiten, von denen ich hier auf eine eingehen will. Danach muß man in Betracht ziehen, daß den verschiedenen Formen, die an einem Krystall auftreten können, auch verschiedene Löslichkeiten zukommen. Diese schwanken natürlich mit dem Lösungsmittel. Speziell beim Steinsalz stellt sich nun Körbs die Sache so vor, daß in reiner *NaCl*-Lösung die Oktaëderfläche löslicher ist als der Würfel

1) Zeitschr. phys. Chem. 9, 267. Ausz. diese Zeitschr. 24, 417.

2) Diese Zeitschr. 1907, 43, 451.

und daß durch Harnstoffzusatz dies Verhältnis gerade umgedreht wird und nun der Würfel am löslichsten ist. Hierdurch wäre dann bedingt, daß in einer *NaCl*-Lösung das Oktaëder sich auflöste und der Würfel sich bildete und in einer harnstoffhaltigen umgekehrt das Oktaëder auf Kosten des Würfels entstünde. Körbs hat auch versucht, Löslichkeitsunterschiede zwischen Würfel und Oktaëder zu messen, ist jedoch zu keinem Resultat gekommen. Nun darf man aber nicht vergessen, daß zwei Formen an ein und demselben Krystall sich nur sehr wenig in der Löslichkeit unterscheiden können. Speziell Körbs' Methode war viel zu grob, um diese Differenzen nachzuweisen. Da mir nun die obige Erklärung für die Abhängigkeit der Krystalltracht vom Lösungsmittel als die beste erschien, so habe ich von neuem versucht, zu zeigen, daß die Würfelfläche am Steinsalz tatsächlich eine andere Löslichkeit besitzt als das Oktaëder. Durch die Messung von Auflösungsgeschwindigkeiten kam ich nach einigem Experimentieren auf eine Methode, die fein genug war, um diesen Nachweis führen zu können. Darauf will ich nunmehr zunächst eingehen.

### Die Nernst'sche Gleichung für die Auflösungsgeschwindigkeiten.

Noyes und Whitney<sup>1)</sup>, nach ihnen Nernst und Brunner<sup>2)</sup>, Toloczko und L. Bruner<sup>3)</sup> und noch eine Reihe anderer Forscher haben sich in den letzten Jahren damit beschäftigt, wie die Auflösungsgeschwindigkeit eines festen Körpers von der Concentration des ihn umgebenden Lösungsmittels abhängt.

Die Versuche aller haben einwandfrei ergeben, daß für den Vorgang die zuerst von Nernst in allgemeiner Form ausgesprochene Theorie gilt. Hiernach vollzieht sich bei der Auflösung eines Krystalls der Übergang des festen Körpers in die ihn unmittelbar begrenzende Lösung außerordentlich schnell. Dadurch herrscht auch an der Grenzfläche zwischen Krystall und Lösung in der letzteren in jedem Augenblicke Sättigung. Unvergleichlich viel langsamer findet dagegen die Diffusion aus der gesättigten Grenzschicht in die übrige noch untersättigte Lösung statt. Infolgedessen hängt die Geschwindigkeit der Krystallauflösung ausschließlich davon ab, wie schnell diese Diffusion verläuft. Die ist aber ihrerseits proportional dem Konzentrationsgefälle. Daher gilt auch für die Auflösungsgeschwindigkeit eines festen Körpers — ich bezeichne sie zur Abkürzung mit  $A$  — das Gleiche, d. h. sie wird, in einer Formel ausgedrückt, in der folgenden Weise bestimmt sein:

$$A = K(C - c)O. \quad (1)$$

Hier bedeutet  $C$  die Concentration der Grenzschicht und auch nach dem

1) Zeitschr. phys. Chem. 23, 689.

2) Zeitschr. phys. Chem. 47, 52 u. 55.

3) Zeitschr. phys. Chem. 35, 283. Zeitschr. f. ang. Chem. 28, 344; 35, 23.

früheren der gesättigten Lösung,  $c$  dagegen die Concentration in dem Innern des Lösungsmittels und  $O$  die Größe der sich auflösenden Fläche. Die Constante  $K$ , die in Gleichung (4) vorkommt, hängt davon ab, wie stark die Lösung gerührt wird. Das ist auch einleuchtend, denn die Ausgleiche der Concentrationsunterschiede zwischen den gesättigten und ungesättigten Schichten wird natürlich um so schneller von statten gehen können, je intensiver sie durcheinander gewirbelt werden. All' die schon genannten Forscher haben deshalb bei ihren Versuchen vor allen Dingen für eine möglichst gleichmäßige Rührung in dem Auflösungsgefäß gesorgt. Unter Einhaltung dieser Bedingung hatten sie dann, wie ich schon vorher bemerkte, gefunden, daß die Gleichung (4) allgemein für die Auflösung jedes festen Körpers, mag er amorph oder krystallisiert sein, gilt. Brunner hat diesen Nachweis an der Benzoësäure Wasser gegenüber geführt. Noyes und Whitney, Bruner und Tołłoczko haben das gleiche Resultat an einer großen Reihe der verschiedensten Stoffe erhalten und endlich haben Bruner, ebenso wie Körbs die Auflösungsgeschwindigkeit einer einzelnen Fläche des Steinsalzes, das uns hier ja besonders interessiert, gemessen und wiederum die Gleichung (4) bestätigt gefunden. Auf Grund dieses so reichlichen Tatsachenmaterials ist es sicherlich falsch noch irgend welche Zweifel, wie sie kürzlich Johnsen auf der Naturforscherversammlung geäußert hat, über die Gültigkeit der Nernst'schen Gleichung zu hegen. Auf ihr fußend läßt sich nun principiell sehr einfach zeigen, wie noch etwa vorhandene sehr geringe Löslichkeitsunterschiede zwischen Würfel und Oktaëder nachweisbar sind, sobald man die Auflösungsgeschwindigkeit dieser beiden Flächen bei verschiedenen Concentrationen kennt. Wie ich diese gemessen habe, will ich nun zunächst beschreiben.

### Die Messung der Auflösungsgeschwindigkeiten.

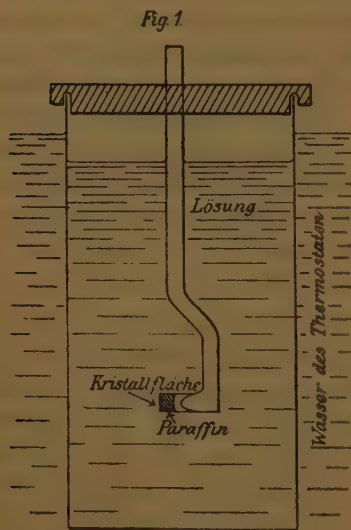
Zu meinen Versuchen benutzte ich vollkommen klares, einschlußfreies Steinsalz aus Wieliczka und Staßfurt<sup>1)</sup>. Die Stücke von beiden Fundorten verhielten sich vollkommen gleich, sie ergaben genau die gleichen Resultate. Ich stellte mir zunächst durch Abspalten einen Würfel von etwa 0,7 cm Seitenlänge her und hätte ja nun die frischen Spaltflächen, wenigstens für die Versuche mit dem Würfel direct verwenden können. Das ich aber das Oktaëder anschleifen mußte, so habe ich das Gleiche, um für die beiden Fälle möglichst dieselben Bedingungen einzuhalten, mit dem Würfel getan. Dies geschah an einem Schleiftisch auf einer Messingplatte und mit etwas ganz feinem Smirgel. Als Flüssigkeit dienten einige Tropfen Alkohol. Die richtige Lage der Fläche wurde mit einem genau eingestellten Winkelmaß

1) Letzteres verdanke ich der Freundlichkeit von Herrn Prof. Precht in Neu-Staßfurt, wofür ich ihm hiermit meinen herzlichsten Dank ausspreche.



scharf kontrolliert. Nach einiger Übung gelang es mir leicht, das Oktaëder und auch alle anderen Formen bis auf wenige Minuten genau anzuschleifen. Poliert habe ich auf einer Pechplatte, die durch Anhauchen etwas angefeuchtet wurde. Diese Methode, das Steinsalz zu schleifen und zu polieren, ist seinerzeit gelegentlich einer optischen Untersuchung von der Firma Zeiß in Jena ausgearbeitet worden. Mir wurde sie in der bereitwilligsten Weise zu meinen Versuchen bis auf jede Einzelheit gezeigt, auch die erforderlichen Apparate bekam ich zur Verfügung gestellt und so konnte ich die zu untersuchenden Flächen so gut und fehlerfrei herstellen, wie das wohl überhaupt möglich ist. Um ihre Größe zu bestimmen, projizierte ich sie am photographischen Apparat in etwa zehnfacher Vergrößerung auf die Mattscheibe und maß sie da mit dem Lineal direct aus. Dann legte ich den Krystall mit der polierten Fläche auf eine Spiegelglasscheibe, stülpte ein Glasrohr von etwa 2 cm Länge und  $1\frac{1}{2}$  cm Durchmesser über ihn und goß es nun bis etwa zur Hälfte mit flüssigem Paraffin voll. Dieses füllt dann die Zwischenräume zwischen Glas und Krystall vollkommen aus, ohne dabei auf die polierte Fläche vorzudringen. Allerdings muß man dabei darauf achten, daß das Paraffin beim Eingießen nur gerade über seinen Erstarrungspunkt erhitzt ist; ist es heißer, so kriecht es doch zwischen Glasscheibe und Krystallplatte, die dann natürlich dadurch verschmiert wird. Nach dem Erkalten kann man das Glasrohr mit dem im Paraffin fest haftenden Krystall von der Spiegelscheibe leicht durch einen schwachen Druck lösen, und nun ist von dem Krystall nur noch die eine polierte Fläche frei, der übrige Teil dagegen vollkommen durch Paraffin verdeckt. Man tut gut, das Glasrohr vorher etwas zu erwärmen, dadurch haftet dann später das erkaltete Paraffin sehr fest an ihm, während es sich andernfalls leicht ganz löst, oder Hohlräume an den Wandungen des Glases bildet, in die dann beim Versuch die Lösung eindringen und Fehler hervorrufen kann. Für den Würfel erhielt ich auf diese Weise in ihrer Größe und Beschaffenheit vollkommen scharf definierte Flächen, an denen ich nun ohne weiteres die Auflösungsgeschwindigkeit messen konnte. Beim Oktaëder stieß ich aber noch auf eine Schwierigkeit. Wenn man nämlich da die fertige Fläche auf die Glasplatte bringt, so bildet diese letztere mit den am Krystall noch vorhandenen Würfelflächen einen spitzen Winkel, infolgedessen dringt dann beim Eingießen das Paraffin nicht bis scharf an die Grenze von Oktaëder und Würfel vor, verdeckt diesen nicht ganz, sondern läßt noch einen Teil von ihm frei. Das mußte ich natürlich zu verhüten suchen, und es gelang mir schließlich dadurch, daß ich zunächst das Paraffin, das hierfür am besten ganz heiß ist, auf die Würfelfläche mit Hilfe eines kleinen Pinsels bis scharf zum Rande auftrug und dann erst den Krystall in dem Glasrohr in der oben beschriebenen Weise zугоß. Trotzdem gelang es mir dadurch nicht, in ihrer Größe so scharf definierte Oktaëder-, als

Würfelflächen herzustellen. Während man die letzteren leicht bis auf 1% genau erhalten kann, sind beim Oktaëder doch Fehler von ca. 8% unvermeidlich. Die dadurch entstandene Ungenauigkeit habe ich aber, wie ich gleich zeigen werde, auf andere Weise wieder ausgeschaltet. Die Auflösungsgeschwindigkeit einer auf dem eben beschriebenen Wege hergestellten Krystallfläche maß ich in einem cylindrischen ca. 500 ccm fassenden Gefäß, das seinerseits in einem auf 25° eingestellten Thermostaten durch anpressende Metallfedern vollkommen fest in ein und derselben Lage gehalten wurde. Gerade darauf, daß sich bei der Auflösung kein Teil des Apparates auch nur in irgend welcher Weise verschiebt, muß man besonders achten. Ich habe deshalb auch, wenn ich Versuche bei verschiedener Untersättigung anstellte, die ich dann miteinander vergleichen wollte, das Lösungsmittel immer verdünnt, ohne dabei das Glasgefäß aus dem Thermostaten herauszunehmen, oder es in eine andere Lage zu bringen. Es wurde beim Versuch bedeckt, von einem Hartgummideckel, der durch einen in den Rand des Glases scharf einpassenden Einschnitt vollkommen festgehalten wurde. In der Mitte besaß der Deckel eine Durchbohrung, durch die vertical und ebenfalls starr befestigt ein Glasrohr ging, das bis etwa in die Mitte der



Lösung reichte und da in einer horizontal liegenden Verdickung endete. Diese hatte eine solche Form, daß ich auf sie, nachdem ich sie noch mit einem Gummiring überzogen hatte, das den Krystall tragende Glasrohr so aufstecken konnte, daß die der Auflösung ausgesetzte Fläche genau vertical stand. Die Einzelheiten erkennt man wohl am besten aus der nebenstehenden Fig. 4. Wieviel sich von einer Fläche in einer gegebenen Zeit auflöste, stellte ich durch Wägung vor und nach dem Versuch fest. Nun sagte ich schon früher, daß man die Nernst'sche Gleichung nur dann anwenden kann, wenn das Lösungsmittel gerührt und zwar bei den verschiedenen Verdünnungen genau gleich stark gerührt wird. Eine

vollkommen gleichmäßige Rührung zu erreichen, ist aber nicht leicht. Brunner ebenso wie alle andern hatten damit immer die größten Schwierigkeiten und an den bei ihren Messungen vorkommenden Fehlern waren meistens Unvollkommenheiten des Rührers Schuld. Nun gibt Körbs in seiner Arbeit an, daß man bei ein und derselben Concentration dann ausgezeichnet miteinander übereinstimmende Resultate erhält, wenn man die

Rührung ausschließlich durch die bei der Auflösung sich ausbildenden Convectionsströme besorgen läßt und sonst die Lösung gar nicht noch besonders in Bewegung bringt. Auch ich konnte diese Erfahrung bestätigen, wie die folgenden Versuche der Tabelle Nr. 4, die mit Würfelflächen und in dem beschriebenen Apparat angestellt sind, auch beweisen.

Tabelle Nr. 4.

Sättigungsconcentration  $C$  des  $NaCl$  bei  $25^{\circ} = 5,44$ .  $\frac{\text{Mol.}}{L}$ .

$O$	$C$	$C-c$	$t$	$x$	Nr. des Vers.:	$\frac{O}{x}$
30,0	5,04	0,40	25	176	1	0,170
34,6	5,04	0,40	25	200	2	0,173
34,4	5,04	0,40	25	185	3	0,168
34,4	5,04	0,40	25	190	4	0,174
40,6	5,04	0,40	25	240	5	0,169

Hierbei ist zu verstehen unter

$O$  die Größe der Krystallfläche,

$C$  die Concentration des Lösungsmittels,

$C-c$  demnach die Untersättigung,

$t$  die Auflösungsdauer in Minuten,

$x$  die vom Krystall abgelöste Menge, ausgedrückt in Zehntel-Milligr.

Da bei den obigen fünf Versuchen  $C-c$  und  $t$  überall gleich groß

waren, so sollte daher  $\frac{O}{x}$  ebenfalls immer denselben Wert ergeben. Wie

man aus der letzten Rubrik der Tabelle sieht, ist das auch tatsächlich der Fall. Die Bestimmungen weichen im Durchschnitt um nicht mehr als 2% voneinander ab. Dabei war es noch nicht einmal nötig, daß die einzelnen Flächen einander vollkommen ähnliche Formen besaßen, doch verwandte ich im allgemeinen nur schmale Rechtecke.

Wie verhalten sich nun Versuche, die bei verschiedenen Untersättigungen angestellt sind, zu einander? Ich sagte schon, daß auch ohne äußere Rührung das Lösungsmittel bei der Auflösung in eine — wie die Resultate der Tabelle 4 beweisen, sehr regelmäßige — Bewegung gebracht wird. Und zwar kommt diese dadurch zustande, daß der an die Krystallfläche unmittelbar angrenzende, gesättigte Teil der Lösung infolge seiner größeren Schwere zu Boden sinkt. Neue, ungesättigte Lösung dringt darauf an den Krystall heran, sättigt sich dort und strömt dann wieder nach unten. Die Geschwindigkeit dieses Kreisstromes wird dadurch bestimmt, wie schnell die gesättigte Lösung in der ungesättigten untersinkt. Das hängt nun wieder davon ab, wie groß die Dichtigkeitsunterschiede der beiden Schichten des Lösungsmittels sind. Da nun wenigstens innerhalb

der für meine Versuche in Betracht kommenden Concentrationen das specifische Gewicht einer *NaCl*-Lösung proportional mit der Verdünnung sinkt, so kann man daraus schließen, daß umgekehrt die Geschwindigkeit des an dem Krystall vorbei streichenden Convectionsstromes proportional mit der Untersättigung steigt. Ohne äußere Rührung wird also selbsttätig das Lösungsmittel bei der Auflösung in eine mit der Verdünnung geradlinig ansteigende Bewegung gebracht.

Nun haben Bruner und Tołłoczko<sup>1)</sup> am Gyps, und ganz neuerdings Tołłoczko<sup>2)</sup> allein, nachgewiesen, daß die Auflösungsgeschwindigkeit oder, was dasselbe heißt, die in der Nernst'schen Gleichung vorkommende Constante *K* proportional mit der Rührungsgeschwindigkeit wächst. Meine Versuche ohne Rührung mußten dementsprechend ein analoges Resultat liefern, d. h. ich mußte nach dem früheren erwarten, daß die Constante *K* unter den von mir gewählten Bedingungen geradlinig mit der Verdünnung anstieg. Das hat sich auch vollkommen bestätigt, wie Versuche zeigen werden, die ich in der folgenden Weise ausgeführt habe. Ich stellte mir zunächst eine bei der Temperatur meines Thermostaten, also 25°, gerade in bezug auf die Würfel Fläche vollkommen gesättigte Lösung her, was ich dadurch erreichte, daß ich in eine fast gesättigte Lösung eine Würfel Fläche brachte, deren Gewicht ich von Zeit zu Zeit feststellte. Wurde schließlich während mehrerer Stunden und unter öfterem Umrühren nichts mehr von dem Krystall abgelöst, so war die Lösung nun gesättigt. Außerdem kannte ich genau ihr Volumen. Es war meistens gleich 500 ccm. Zu dieser Lösung setzte ich jetzt 5 ccm Wasser zu, erreichte auf diese Weise, daß sie bis auf einen sehr kleinen Fehler genau um 4% untersättigt war, und bestimmte nun in ihr die Auflösungsgeschwindigkeit des Würfels. Diese maß ich dann auch bei einer in der eben beschriebenen Weise hergestellten Verdünnung von 2%, 5% usw. und erhielt so die in der Tabelle 2 zusammengestellten Resultate. Aus ihnen ist die Constante *K* der Nernst'schen Gleichung berechnet und ebenfalls bei jedem Versuch angeführt.

Tabelle 2.  
Temperatur 25°.

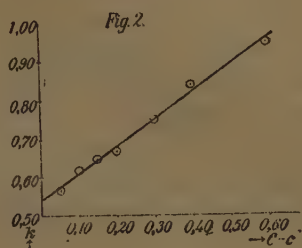
Nr.	<i>O</i>	<i>O</i> — <i>c</i>	<i>t</i>	<i>x</i>	<i>K</i>
1.	24,8	0,05	240	170	0,57
2.	27,2	0,10	420	202	0,62
3.	20,0	0,15	80	156	0,65
4.	16,2	0,20	60	130	0,67
5.	19,8	0,30	40	178	0,75
6.	19,5	0,40	25	164	0,84
7.	39,8	0,60	10	227	0,95

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie **35**, 23.

2) Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie 1910, Juin, 216.



In der Fig. 2 ist nun auch das Ergebnis der Tabelle 2 graphisch dargestellt, und zwar habe ich da als Abscisse die Untersättigung, als Ordinate die  $K$ -Werte aufgetragen. Letztere steigen tatsächlich, wie ich erwartete, geradlinig mit  $C-c$  an. Dieselben Versuche habe ich mit dem gleichen Resultat an Oktaëder-, Rhombendodekaëderflächen usw. gemacht. Hierbei stellte sich außerdem heraus, daß alle am Steinsalz möglichen Flächen sich insofern gleich verhalten, als sie bei demselben  $C-c$  für  $K$  innerhalb der Fehlergrenzen den gleichen Wert liefern. Da dieses Resultat für meine weiteren Untersuchungen von grundlegender Wichtigkeit ist, so habe



Abhängigkeit von  $K$  von der Untersättigung

ich mich mit diesen Messungen noch nicht begnügt, sondern habe sie ausgedehnt auf die meisten Harnstoff- und Formamid-haltigen Lösungen, die ich später noch einmal benutzt habe. Aber auch da ergab sich immer wieder, daß bei meiner Versuchsanordnung  $K$  proportional der Verdünnung wächst und daß es ferner bei demselben  $C-c$  und demselben Lösungsmittel gegenüber für alle Flächen den gleichen Wert besitzt. Ich kann daraus wohl mit Recht schließen, daß diese Gesetzmäßigkeit für das Steinsalz ganz unabhängig vom Lösungsmittel gilt. Freilich habe ich sie nur bewiesen für ein Verdünnungsintervall von 4% bis ca. 10%. Ob sie bei noch größeren Untersättigungen auch zutrifft, will ich hier nicht entscheiden, da das für das Ziel meiner Arbeit, Löslichkeitsunterschiede nachzuweisen, vollkommen belanglos ist.

Bisher habe ich nun eine mögliche Fehlerquelle noch nicht besprochen. Es konnte ja sein, daß angeschliffene und polierte Flächen sich bei der Auflösung anders verhielten, als natürlich gewachsene. Um das zu entscheiden, habe ich sehr viele Flächen nicht nur einmal, sondern dreimal hintereinander im gleichen Lösungsmittel benutzt. Ich habe dann immer für alle drei Fälle die gleiche Auflösungsgeschwindigkeit gefunden. Daraus folgt, daß das Anschleifen keinen in Betracht kommenden Einfluß auf die Fläche ausgeübt hat. Es folgt auch daraus, daß während der Auflösung keine Ätzfiguren sich bilden, wie das Wulff<sup>1)</sup> bei seinen Versuchen angibt; denn sonst hätte ich ja auch bei einer schon gebrauchten und angeätzten Fläche eine andere Auflösungsgeschwindigkeit constatieren müssen, als bei einer frisch polierten. Übrigens konnte ich dies auch direct dadurch feststellen, daß ich die Flächen nach dem Versuch mit der Lupe genau

1) Diese Zeitschr. 1901, 34, 449.

untersuchte. Sie waren dann noch genau so glatt und frei von Unebenheiten als vorher.

### Die Bestimmung der Löslichkeitsunterschiede.

Wie kann man nun mit Hilfe der Auflösungsgeschwindigkeit Löslichkeitsunterschiede nachweisen? Zu diesem Zweck stellte ich mir zunächst in der oben beschriebenen Weise eine Lösung her, die in bezug auf die Würfelfläche genau um 4 % untersättigt war und maß — ihre Concentration will ich mit  $C$  bezeichnen — in ihr die Auflösungsgeschwindigkeit, eines Würfels und Oktaëders von natürlich vorher bestimmter Größe. Für ersteren waren in diesem Fall in der Gleichung:

$$A = K(C - c) \cdot O$$

alle Factoren bis auf  $K$  bekannt. Das ließ sich also berechnen und nun in die Gleichung für das Oktaëder einsetzen, da ja die  $K$ -Werte, wie ich schon sagte, für die beiden Fälle gleich sind. Die obige Beziehung konnte ich infolgedessen jetzt beim Oktaëder dazu benutzen, um  $C - c$ , und damit natürlich auch  $C$ , die Löslichkeit des Oktaëders, zu ermitteln. Nehmen wir nun einmal an, sie sei in reiner  $\text{NaCl}$ -Lösung bei 25° genau gleich 5,445 und der Würfel sei um 4 % unlöslicher, sein  $C$  sei also gleich 5,440, dann werden bei dem oben gewählten Werte von  $C = 5,386$  die Untersättigungen für die beiden Flächen gleich 0,059 und 0,054, d. h. sie werden um 10 % voneinander verschieden sein. Dementsprechend wird sich auch am Oktaëder in gleicher Zeit und bei gleicher Flächengröße um 10 % mehr Substanz auflösen als am Würfel, eine Differenz, die, wie ich später zeigen werde, weit über die Fehlergrenze meiner Messung hinausgeht. Infolgedessen kann ich auch auf diese Weise einen Löslichkeitsunterschied von 4 % und noch weniger bequem nachweisen. Dies gilt aber wohlgemerkt nur für den Fall, daß  $c$  so nahe bei  $C$  liegt. Messen wir beispielsweise bei einer Concentration 5,300 statt 5,386, so sind alsdann die Untersättigungen für die beiden Flächen gleich 0,145 und 0,140, d. h. die an beiden aufgelösten Mengen werden sich nur noch um 3 % voneinander unterscheiden. Bei noch größeren Verdünnungen ist das Verhältniß noch ungünstiger. Hieraus folgt also, daß man mit Hilfe der Auflösungsgeschwindigkeiten noch außerordentlich geringe Löslichkeitsunterschiede nachweisen kann, so lange man bei sehr kleinen ca. 4 % betragenden Untersättigungen arbeitet. Mißt man dagegen in stärker verdünnten Lösungen, so nimmt die Methode sehr schnell an Genauigkeit ab und hat vor einer directen analytischen Bestimmung schon dann keinen großen Vorzug mehr, wenn  $c$  um mehr als 5 % kleiner als  $C$  ist. Dieser Umstand ist in der letzten Zeit des öfteren übersehen worden. Beispielsweise hat Körbs die Auflösungsgeschwindigkeit verschiedener Flächen bei einer ca. 20 % Verdünnung

miteinander verglichen. Unter solchen Bedingungen konnte er natürlich keinen Unterschied zwischen Würfel und Oktaëder am Steinsalz constatieren. Diese von mir eben beschriebene Methode der Löslichkeitsbestimmung, die ich anfangs auch bei meinen Versuchen anwandte, leidet aber noch an einem Übelstand. Sie hat zur Voraussetzung, daß man die Größe der Krystallflächen kennt. Beim Oktaëder konnte ich diese aber, wie ich schon sagte, nur auf etwa 8% genau bestimmen. Um diesen Fehler nun auszuschalten, habe ich die Auflösungsgeschwindigkeit nicht nur bei 1% Verdünnung, sondern auch bei 2, 4, 8 und 10% gemessen. Und zwar wurde zu den Versuchen bei den Untersättigungen von 1, 2 und 4% nur je ein Würfel und ein Oktaëder verwandt. Mit jeder von diesen machte ich also drei Versuche, was ich ja nach meinen früheren Beobachtungen auch ohne Bedenken tun konnte. Eine zweite Würfel- und Oktaëderfläche benutzte ich bei ebenfalls 4% und außerdem noch bei 8 und 10%. Dann ermittelte ich für alle Versuche  $K$ . Lieferten die beiden Oktaëder — und für die zwei Würfel gilt das Gleiche — bei der 4%igen Untersättigung nicht denselben Wert für  $K$ , was daran lag, daß bei der Bestimmung der Flächengröße Fehler vorgekommen waren, so rechnete ich unter Zugrundelegung dieser Differenz die Resultate des zweiten Oktaëders auf die des ersten um und erhielt so durchaus vergleichbare Werte. Nun mußten für den Würfel die so gewonnenen fünf Bestimmungen von  $K$  nach dem früheren geradlinig mit der Verdünnung ansteigen. Etwas anderes aber hatte ich beim Oktaëder zu erwarten, sobald dessen Löslichkeit nicht gleich der des Würfels war, ich aber trotzdem bei der Berechnung von  $K$  die nur für den Würfel genau stimmenden Zahlen für  $C - c$  einsetzte. Zwar beging ich dadurch bei den Verdünnungen von 8 und 10% einen vernachlässigbaren Fehler, beträchtlich wurde er aber im allgemeinen schon bei einer 2%igen und noch bedeutender bei einer 1%igen Untersättigung. Besonders in den beiden letzten Fällen mußte ich daher, falls das Oktaëder löslicher als der Würfel ist, für  $K$ , wenn ich mit den Werten  $C - c$  des Würfels, demnach zu kleinen, rechnete, eine zu große Zahl erhalten, und umgekehrt, falls der Würfel die größere Löslichkeit besitzt, eine zu kleine. Trug ich dann diese  $K$ -Werte des Oktaëders graphisch in der früheren Weise auf, so konnten sie nicht auf einer geraden Linie liegen, sondern auf einer Curve, die bei größerem  $C$  des Würfels mit wachsender Verdünnung zuerst sehr schnell, dann langsam ansteigt, und die umgekehrt bei größerer Oktaëderlöslichkeit zuerst horizontal verläuft, oder gar sinkt und dann erst nach oben umbiegt. Ein Beispiel soll das erläutern. In einer  $NaCl$ -Lösung, die auf 400 ccm noch 28 g Harnstoff enthielt, bekam ich, als ich in der eben angegebenen Weise verfuhr, die folgenden Resultate. In der Tabelle 3 sind die mit der Würfelfläche erhaltenen Zahlen angegeben.

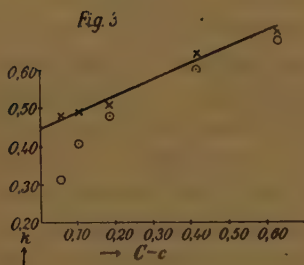
Tabelle 3.

Nr.	$O$	$C-c$	$x$	$t$	$K$
1.	23,8	0,059	176	262	0,48
2.	23,8	0,109	153	120	0,49
3.	23,8	0,189	138	60	0,51
4.	26,2	0,42	176	25	0,64
5.	26,2	0,63	173	15	0,70

Als ich aus meinen Messungen am Oktaëder, unter Anwendung der in Tabelle 3 gegebenen Werte für  $C-c$ ,  $K$  ausrechnete, erhielt ich folgendes:

Tabelle 4.

Nr.	$O$	$C-c$	$x$	$t$	$K$
1.	20,0	0,059	91	250	0,31
2.	20,0	0,109	107	120	0,41
3.	20,0	0,189	109	60	0,48
4.	21,8	0,42	135	25	0,60
5.	21,8	0,63	146	15	0,68



Die  $K$ -Werte von Würfel (x) und Oktaëder (o)  
bei verschied. Untersättigung.

Wenn ich nun Tabelle 3 und 4 graphisch auftrage, so lassen sich die Punkte von 3 durch eine gerade Linie verbinden, auf der auch die  $K$ -Werte Nr. 4 und 5 der Tabelle fallen.

Wären die Versuche 1, 2 und 3 des Oktaëders mit der richtigen Untersättigung berechnet, so müßten sie auch auf dieser Geraden liegen. In Wirklichkeit sind sie aber, besonders Nr. 2 und noch mehr Nr. 1, weit kleiner als die entsprechenden Werte für den Würfel, daher ist dessen Löslich-

keit in dieser Lösung größer als die des Oktaëders und zwar, wie man aus der Fig. 3 ermitteln kann, um 0,019 größer. Dadurch werden natürlich die Untersättigungen  $C-c$  beim Oktaëder um diese Größe kleiner. In der Tabelle 5 sind sie zusammengestellt und in ihr sind auch die neu-berechneten Werte für  $K$  angegeben.

Tabelle 5.

Nr.	$O$	$C-c$	$x$	$t$	$K$
1.	20,0	0,040	91	250	0,46
2.	20,0	0,090	107	120	0,51
3.	20,0	0,17	109	60	0,54
4.	21,8	0,40	135	25	0,63
5.	21,8	0,64	140	15	0,74



Wie man aus einem Vergleich von Tabelle 5 und 3 sofort sieht, sind jetzt die  $K$  in beiden Fällen praktisch identisch, sie liegen alle auf einer geraden Linie. Der Löslichkeitsunterschied zwischen den beiden Flächen ist also tatsächlich gleich 0,049. Kommen bei der Bestimmung der Flächengröße größere Fehler, als das in dem eben ausgeführten Beispiel gerade der Fall ist, vor, so werden zunächst die Versuche 4 und 5 des Oktaëders nicht mit denen des Würfels zusammenfallen, sondern die entsprechenden Werte werden übereinander liegen. Um trotzdem die richtige Oktaëderlöslichkeit zu ermitteln, hat man dann nur durch die beiden Punkte 4 und 5 eine Linie zu ziehen, die der die Werte des Würfels verbindenden Geraden parallel geht und dann das  $C$  des Oktaëders so zu wählen, daß auch die Versuche 1, 2 und 3 auf diese neue Gerade fallen. Diese modifizierte Methode der Löslichkeitsbestimmung ist also davon unabhängig, ob die Größe der Krystallflächen richtig bestimmt ist oder nicht, deswegen habe ich sie, obwohl sie ja viel umständlicher als die früher angegebene ist, bei den hier wiedergegebenen Resultaten ausschließlich benutzt.

Wie ich schon sagte, verwendete ich bei meinen Versuchen immer ungefähr 500 ccm Lösungsmittel. Man könnte nun noch einwenden, daß durch die Auflösung die Concentration des Lösungsmittels etwas steigt und speciell bei der 4%igen Untersättigung eine merkliche Verschiebung von  $C - c$  eintritt. Um dem zu begegnen, habe ich immer Doppelversuche angestellt, derart, daß ich bei jeder Concentration zuerst eine Würfel-, dann zwei Oktaëder- und endlich wieder eine Würfelfläche benutzte und dann aus je zwei zusammengehörigen Werten das Mittel nahm. Dabei stellte sich übrigens heraus, daß selbst die zwei Bestimmungen am Würfel immer genau das Gleiche ergaben. Und das ist auch ganz erklärlich, denn bei der Auflösung sinken ja die gesättigten Schichten des Lösungsmittels zu Boden, mischen sich nicht gleich mit den noch ungesättigten und infolgedessen behält der mit dem Krystall noch nicht direct in Berührung gekommene Teil der Lösung für längere Zeit die gleiche Concentration. Endlich will ich noch bemerken, daß ich, um Zeit zu sparen, gleichzeitig mit zwei Apparaten arbeitete. Infolgedessen sind die Versuche in verschiedenen Lösungsmitteln nicht miteinander vergleichbar. Ich lasse nun meine Versuchsergebnisse folgen. Der Kürze halber teile ich beim Oktaëder nicht die mit der Sättigungsconcentration  $C$  des Würfels berechneten Constanten mit, sondern nur die unter Anwendung des richtigen Löslichkeitswertes erhaltenen, wie sie in dem vorigen Beispiel in der Tabelle 5 angegeben sind. Zunächst habe ich mit einer reinen  $NaCl$ -Lösung gearbeitet. Die Ergebnisse am Würfel waren folgende:

Tabelle 6.

Nr.	$O$	$C-c$	$x$	$t$	$K$
1.	44,6	0,054	267	243	0,48
2.	44,6	0,111	307	123	0,50
3.	44,6	0,234	303	55	0,54
4.	33,6	0,44	202	20	0,64
5.	33,6	0,65	160	10	0,72

Die Messungen am Oktaëder ergaben, daß dessen Löslichkeit um 0,002 größer sein muß, als die des Würfels, denn nur unter dieser Annahme fallen die  $K$  auf eine Gerade.

Tabelle 7.

Nr.	$O$	$C-c$	$x$	$t$	$K$
1.	30,5	0,053	219	260	0,52
2.	30,5	0,113	219	120	0,53
3.	30,5	0,233	239	60	0,56
4.	33,1	0,44	248	25	0,68
5.	33,1	0,65	157	10	0,73

In einer Kochsalzlösung, die auf 100 ccm noch 5 g Harnstoff enthält, ist die Löslichkeit von Würfel und Oktaëder innerhalb der Fehlergrenzen gleich, wie die beiden nächsten Tabellen zeigen.

Tabelle 8 (Würfel).

Nr.	$O$	$C-c$	$x$	$t$	$K$
1.	26,0	0,05	196	252	0,60
2.	26,0	0,10	196	123	0,62
3.	26,0	0,21	222	61	0,67
4.	26,6	0,44	244	25	0,83
5.	26,6	0,63	167	10	1,00

Tabelle 9 (Oktaëder).

Nr.	$O$	$C-c$	$x$	$t$	$K$
1.	20,0	0,05	147	245	0,60
2.	20,0	0,10	152	123	0,62
3.	20,0	0,21	175	60	0,70
4.	20,4	0,65	170	25	0,76
5.	20,4	0,65	135	10	1,05

Die folgenden Versuche zeigen, daß in einer Lösung, die auf 100 ccm 9,6 g Harnstoff enthält, das Oktaëder um 0,003 unlöslicher ist als der Würfel.

Tabelle 10 (Würfel).

Nr.	<i>O</i>	<i>C—c</i>	<i>x</i>	<i>l</i>	<i>K</i>
1.	19,2	0,032	109	260	0,68
2.	19,2	0,182	298	120	0,71
3.	21,4	0,49	289	30	0,92
4.	21,4	0,80	188	10	1,10
5.	21,4	1,03	132	5	1,20

Tabelle 11 (Oktaëder).

Nr.	<i>O</i>	<i>C—c</i>	<i>x</i>	<i>l</i>	<i>K</i>
1.	18,0	0,029	81	260	0,60
2.	18,0	0,179	243	120	0,63
3.	17,5	0,49	224	30	0,87
4.	17,5	0,80	140	10	1,00
5.	17,5	1,03	99	5	1,10

Nach der Tabelle 12 und 13 ist in einer Lösung, die auf 100 ccm 13 g Harnstoff enthält, die Löslichkeit des Würfels um 0,006 größer als die des Oktaëders.

Tabelle 12 (Würfel).

Nr.	<i>O</i>	<i>C—c</i>	<i>x</i>	<i>l</i>	<i>K</i>
1.	19,8	0,054	197	260	0,71
2.	19,8	0,094	163	120	0,73
3.	19,8	0,174	163	60	0,79
4.	19,2	0,58	159	25	0,85
5.	19,2	0,58	103	10	0,92

Tabelle 13 (Oktaëder).

Nr.	<i>O</i>	<i>C—c</i>	<i>x</i>	<i>l</i>	<i>K</i>
1.	19,2	0,048	134	240	0,60
2.	19,2	0,088	119	110	0,64
3.	19,2	0,168	112	50	0,67
4.	18,4	0,39	172	30	0,80
5.	18,4	0,58	138	15	0,90

In einer Lösung, die auf 100 ccm 18 g Harnstoff enthält, ist der Würfel um 0,008 und in einer mit 23 g Harnstoff um 0,016 löslicher als das Oktaëder, wie das aus den folgenden vier Versuchen hervorgeht.

Tabelle 14 (Würfel), 18 g Harnstoff.

Nr.	<i>O</i>	<i>C—c</i>	<i>x</i>	<i>l</i>	<i>K</i>
1.	25,4	0,033	163	260	0,75
2.	25,4	0,063	150	120	0,78
3.	25,4	0,123	150	60	0,80
4.	26,0	0,40	260	25	1,00
5.	26,0	0,60	167	10	1,07

Tabelle 15 (Oktaëder), 18 g Harnstoff.

Nr.	$O$	$C-c$	$x$	$t$	$K$
1.	18,7	0,025	87	260	0,68
2.	18,7	0,055	87	120	0,70
3.	18,7	0,115	95	60	0,74
4.	16,5	0,39	146	25	0,91
5.	16,5	0,59	94	10	0,97

Tabelle 16 (Würfel), 23 g Harnstoff.

Nr.	$O$	$C-c$	$x$	$t$	$K$
1.	28,1	0,046	198	225	0,60
2.	28,1	0,086	183	120	0,63
3.	28,1	0,196	209	55	0,69
4.	23,7	0,41	156	20	0,80
5.	23,7	0,61	133	10	0,92

Tabelle 17 (Oktaëder), 23 g Harnstoff.

Nr.	$O$	$C-c$	$x$	$t$	$K$
1.	20,1	0,030	100	260	0,64
2.	20,1	0,070	113	120	0,67
3.	20,1	0,180	176	65	0,75
4.	18,4	0,39	185	30	0,86
5.	18,4	0,59	158	15	0,97

Durch die eben mitgeteilten Messungen ist also erwiesen, daß tatsächlich Löslichkeitsunterschiede zwischen Würfel- und Oktaëderflächen am Steinsalz existieren und zwar ist ganz in Übereinstimmung mit meiner Vermutung in einer reinen  $NaCl$ -Lösung das Oktaëder löslicher als der Würfel, durch Harnstoffzusatz wird das Verhältnis mehr und mehr umgedreht und der Würfel besitzt jetzt die größere Löslichkeit. In der Tabelle 18 sind die gewonnenen Resultate zusammengestellt. Unter  $C_o - C_w$  ist der Löslichkeitsunterschied der beiden Flächen angegeben.

Tabelle 18.

g Harnstoff auf 100 ccm Lös.:	$C_o - C_w$
0	+ 0,002
5	± 0,000
9,6	— 0,005
13	— 0,006
18	— 0,008
23	— 0,016
28	— 0,019

Ich habe hierbei auch die Löslichkeitsänderung, die das Chlornatrium als solches durch Harnstoffzusatz erfährt, gemessen.



Tabelle 49.

g Harnstoff auf 100 ccm Lös.:	Löslichkeit des $NaCl$ in g/Mol. pro Liter:
0	5,44
5	5,24
9,6	4,97
13	4,87
18	4,73
23	4,66
28	4,55

Bei einem Vergleich von Tabelle 48 und 49 sieht man, daß natürlich die Löslichkeitsverminderung von  $NaCl$  durch Harnstoff ungleich viel größer ist als die gleichzeitige Löslichkeitsverschiebung von Würfeln und Oktaëdern gegeneinander. Man erkennt auch daraus, daß  $C_o - C_w$  im Höchstfalle gleich 0,019, d. h. gleich ca. 0,4 % der Löslichkeit, ist. Nun gibt Körbs in seiner Arbeit an, daß auch aus einer Formamid-haltigen Lösung sich das Chlornatrium als Oktaëder und nicht als Würfel abscheidet. Durch eigene Versuche konnte ich die Beobachtung bestätigen und daraufhin habe ich auch in Lösungen verschiedener Formamidconcentrationen die Löslichkeitsunterschiede der beiden Flächen gemessen. Im folgenden sind die Resultate dieser Versuche angegeben, und zwar enthält Tabelle 20 die Werte für  $C_o - C_w$  bei zunehmenden Mengen von Formamid.

Tabelle 20.

g Formamid auf 100 ccm Lös.:	$C_o - C_w$
0	+ 0,002
2,3	± 0,000
5,3	± 0,000
8,0	— 0,010
11,0	— 0,015
15,0	— 0,020
18,8	— 0,020

Also auch hier wieder das gleiche Ergebnis als beim Harnstoff. Durch den Formamidzusatz wird das Oktaëder unlöslicher als der Würfel. Die Zahlen für den Löslichkeitsunterschied sind ihrerseits wieder in der gewohnten Weise durch die Messung der in den nachfolgenden Tabellen wiedergegebenen Auflösungsgeschwindigkeiten ermittelt worden.

Tabelle 21.

Würfel; 2,3 Formamid auf 100 ccm Lös.					
Nr.	$O$	$C - c$	$x$	$t$	$K$
1.	37,8	0,055	273	243	0,54
2.	37,8	0,105	287	423	0,59

Nr.	<i>O</i>	<i>C—c</i>	<i>x</i>	<i>t</i>	<i>K</i>
3.	37,8	0,245	275	55	0,62
4.	44,6	0,44	267	20	0,74
5.	44,6	0,64	247	10	0,84

Tabelle 22.

Oktaëder; 2,3 Formamid auf 100 ccm Lös.

Nr.	<i>O</i>	<i>C—c</i>	<i>x</i>	<i>t</i>	<i>K</i>
1.	20,2	0,055	467	250	0,60
2.	20,2	0,105	474	120	0,67
3.	20,2	0,245	482	60	0,70
4.	20,0	0,44	464	25	0,80
5.	20,0	0,64	410	10	0,90

Tabelle 23.

Würfel; 5,3 Formamid auf 100 ccm Lös.

Nr.	<i>O</i>	<i>C—c</i>	<i>x</i>	<i>t</i>	<i>K</i>
1.	27,8	0,050	493	230	0,64
2.	27,8	0,097	226	122	0,66
3.	27,8	0,200	243	60	0,64
4.	33,4	0,38	487	20	0,80
5.	33,4	0,54	466	10	0,92

Tabelle 24.

Oktaëder; 5,3 Formamid auf 100 ccm Lös.

Nr.	<i>O</i>	<i>C—c</i>	<i>x</i>	<i>t</i>	<i>K</i>
1.	24,8	0,050	472	230	0,60
2.	24,8	0,077	476	115	0,64
3.	24,8	0,200	222	65	0,69
4.	34,2	0,38	249	22	0,84
5.	34,2	0,54	458	10	0,94

Tabelle 25.

Würfel; 8,0 Formamid auf 100 ccm Lös.

Nr.	<i>O</i>	<i>C—c</i>	<i>x</i>	<i>t</i>	<i>K</i>
1.	35,8	0,090	284	230	0,50
2.	35,8	0,120	274	120	0,53
3.	35,8	0,220	275	60	0,85
4.	43	0,44	243	20	0,64
5.	43	0,63	200	10	0,74

Tabelle 26.

Oktaëder; 8,0 Formamid auf 100 ccm Lös.

Nr.	<i>O</i>	<i>C—c</i>	<i>x</i>	<i>t</i>	<i>K</i>
1.	23,8	0,060	199	270	0,52
2.	23,8	0,110	181	120	0,58
3.	24,6	0,210	192	60	0,62
4.	25,0	0,43	155	20	0,72
5.	25,0	0,62	124	10	0,80

Tabelle 27.

Würfel; 11,0 Formamid auf 100 ccm Lös.

Nr.	<i>O</i>	<i>C—c</i>	<i>x</i>	<i>t</i>	<i>K</i>
1.	40,5	0,085	348	260	0,60
2.	40,5	0,135	413	120	0,63
3.	40,5	0,245	411	60	0,69
4.	37,8	0,45	340	25	0,80
5.	37,8	0,65	224	10	0,90

Tabelle 28.

Oktaëder; 11,0 Formamid auf 100 ccm Lös.

Nr.	<i>O</i>	<i>C—c</i>	<i>x</i>	<i>t</i>	<i>K</i>
1.	35,0	0,040	185	240	0,55
2.	35,0	0,120	315	125	0,60
3.	35,0	0,230	278	55	0,63
4.	34,5	0,43	203	20	0,75
5.	34,5	0,63	173	10	0,87

Tabelle 29.

Würfel; 13,0 Formamid auf 100 ccm Lös.

Nr.	<i>O</i>	<i>C—c</i>	<i>x</i>	<i>t</i>	<i>K</i>
1.	37,8	0,09	295	203	0,43
2.	37,8	0,15	308	125	0,44
3.	37,8	0,25	263	55	0,51
4.	37,0	0,45	195	20	0,60
5.	37,0	0,64	161	10	0,69

Tabelle 30.

Oktaëder; 13,0 Formamid auf 100 ccm Lös.

Nr.	<i>O</i>	<i>C—c</i>	<i>x</i>	<i>t</i>	<i>K</i>
1.	18,4	0,070	117	200	0,46
2.	18,4	0,130	140	123	0,49
3.	18,4	0,230	154	63	0,57
4.	19,2	0,43	120	20	0,73
5.	19,2	0,62	96	10	0,80

Tabelle 34.

Würfel; 48,8 Formamid auf 100 ccm Lös.

Nr.	$O$	$C-c$	$x$	$t$	$K$
1.	34,4	0,07	244	205	0,48
2.	34,4	0,12	264	133	0,48
3.	34,4	0,22	208	50	0,55
4.	33,2	0,48	204	20	0,63
5.	33,2	0,64	150	10	0,74

Tabelle 32.

Oktaëder; 48,8 Formamid auf 100 ccm Lös.

Nr.	$O$	$C-c$	$x$	$t$	$K$
1.	25,4	0,050	463	260	0,50
2.	25,4	0,100	460	120	0,53
3.	25,4	0,20	484	60	0,60
4.	23,6	0,46	485	25	0,68
5.	23,6	0,59	409	10	0,78

Endlich habe ich auch hier wieder die Löslichkeitserniedrigung, die das  $NaCl$  durch Formamid erfährt, bestimmt.

Tabelle 33.

g Formamid auf 100 ccm Lös.:  $O$  des  $NaCl$ 

0	5,44
2,3	5,30
5,3	5,28
8,0	5,20
11,0	4,98
15,0	4,89
18,8	4,75

Um nun den ursächlichen Zusammenhang, in dem die Krystalltracht und der Löslichkeitsunterschied  $C_o - C_w$  zueinander stehen, noch an einem anderen Beispiel zu zeigen, habe ich Lösungen untersucht, die  $KNO_3$  enthalten.

Das Kaliumnitrat ist ein Stoff, in dessen Gegenwart sich das Chlor-natrium immer im Würfel abscheidet. In daran verschieden stark concen-trierten Lösungen mußte also nach meiner Erwartung der Würfel durchweg unlöslicher sein als das Oktaëder. Die Resultate meiner Messungen sind angegeben in der folgenden Tabelle, die ihrerseits wieder gewonnen ist aus den Tabellen 35 bis 44.



Tabelle 34.

g $KNO_3$ auf 100 ccm Lös.:	$C_o - C_w$
0	+ 0,002
4	$\pm$ 0,000
8	$\pm$ 0,000
12	+ 0,005
16	+ 0,005
20	$\pm$ 0,000

Tabelle 35.

Würfel; 4 g  $KNO_3$ .

Nr.	$O$	$C - c$	$x$	$t$	$K$
1.	43,8	0,05	246	230	0,49
2.	43,8	0,10	289	122	0,54
3.	43,8	0,19	280	60	0,56
4.	47	0,45	259	20	0,61
5.	47	0,67	226	10	0,72

Tabelle 36.

Oktaëder; 4 g  $KNO_3$ .

Nr.	$O$	$C - c$	$x$	$t$	$K$
1.	29,0	0,05	195	230	0,59
2.	29,0	0,10	202	115	0,61
3.	29,0	0,19	249	65	0,70
4.	24,4	0,45	163	20	0,74
5.	24,4	0,67	133	10	0,82

Tabelle 37.

Würfel; 8 g  $KNO_3$ .

Nr.	$O$	$C - c$	$x$	$t$	$K$
1.	35,2	0,05	238	230	0,59
2.	35,2	0,10	250	120	0,59
3.	35,2	0,20	292	65	0,64
4.	35,2	0,42	201	20	0,68
5.	35,2	0,55	151	10	0,77

Tabelle 38.

Oktaëder; 8 g  $KNO_3$ .

Nr.	$O$	$C - c$	$x$	$t$	$K$
1.	22,6	0,05	162	237	0,61
2.	22,6	0,10	172	120	0,64
3.	22,6	0,20	188	60	0,70
4.	22,4	0,42	141	20	0,75
5.	22,4	0,55	105	10	0,86

Tabelle 39.

Würfel; 42 g  $KNO_3$ .

Nr.	$O$	$C-c$	$x$	$t$	$K$
1.	43,2	0,065	264	180	0,53
2.	43,2	0,110	268	100	0,57
3.	43,2	0,220	274	50	0,58
4.	43,6	0,44	250	20	0,65
5.	43,6	0,64	206	10	0,74

Tabelle 40.

Oktaëder; 42 g  $KNO_3$ .

Nr.	$O$	$C-c$	$x$	$t$	$K$
1.	21,6	0,070	213	253	0,56
2.	21,6	0,115	161	103	0,62
3.	21,6	0,225	163	50	0,66
4.	29,0	0,44	190	20	0,74
5.	29,0	0,64	153	10	0,82

Tabelle 41.

Würfel; 46 g  $KNO_3$ .

Nr.	$O$	$C-c$	$x$	$t$	$K$
1.	36,6	0,055	278	225	0,61
2.	36,6	0,105	250	105	0,63
3.	36,6	0,205	275	55	0,67
4.	29,6	0,44	242	25	0,80
5.	29,6	0,64	241	15	0,90

Tabelle 42.

Oktaëder; 46 g  $KNO_3$ .

Nr.	$O$	$C-c$	$x$	$t$	$K$
1.	22,0	0,060	178	237	0,57
2.	22,0	0,110	170	121	0,59
3.	22,0	0,210	206	55	0,61
4.	21,8	0,44	163	25	0,74
5.	21,8	0,64	160	15	0,80

Tabelle 43.

Würfel; 20 g  $KNO_3$ .

Nr.	$O$	$C-c$	$x$	$t$	$K$
1.	42,2	0,05	178	150	0,56
2.	42,2	0,10	239	99	0,57
3.	42,2	0,20	273	52	0,63
4.	33,6	0,44	208	20	0,75
5.	36,4	0,64	190	10	0,85

Tabelle 44.  
Oktaëder; 20 g  $KNO_3$ .

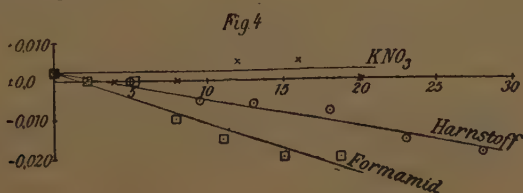
Nr.	O	C—c	$\alpha$	t	K
1.	0,05	21,6	119	205	0,54
2.	0,10	21,6	138	112	0,57
3.	0,20	21,6	150	55	0,63
4.	0,44	27,4	168	20	0,75
5.	0,61	27,4	139	10	0,83

Tatsächlich bestätigt sich also meine Vermutung, daß das  $KNO_3$  auf den Löslichkeitsunterschied zwischen Würfel und Oktaëder ebensowenig Einfluß ausübt, als auf die Krystalltracht. Wie die Gesamtlöslichkeit des Chlornatriums durch das Kaliumnitrat geändert wird, zeigt die folgende Tabelle.

Tabelle 45.

g $KNO_3$ auf 100 ccm Lös.:	C des NaCl
0	5,44
4	5,52
8	5,45
12	5,28
16	5,21
20	5,15

In der untenstehenden Fig. 4 habe ich den Inhalt der Tabelle 45, 20 und 34 auch noch graphisch dargestellt, als Abscisse sind eingetragen die g Harnstoff, Formamid oder  $KNO_3$ , die auf 100 ccm Lösung kommen und als Ordinate  $C_0 - C_w$ .



Die relative Löslichkeit von Würfel und Oktaëder bei Zusatz von Harnstoff etc.

Zugleich mit den Löslichkeitsbestimmungen habe ich ferner die folgenden Krystallisationsversuche gemacht. Von jeder Lösung, in der ich  $C_0 - C_w$  bestimmte, habe ich etwa 50 ccm in dem Krystallisierkeller des hiesigen Instituts langsam auskrystallisieren lassen. Die Temperatur in diesem Raum war außerordentlich constant, sie schwankte nur sehr wenig um etwa 20°. Der Feuchtigkeitsgehalt der Luft war derart, daß die Verdunstung der

Lösung nur ganz langsam von statten ging und die gezüchteten Krystalle zur Entwicklung und zum Wachstum etwa 4—5 Wochen Zeit hatten. Gerade das Letztere ist außerordentlich wichtig. Denn aus einer Lösung, die schnell auskrystallisiert, entstehen mit Vorliebe Krystalle, deren Flächen mit der betreffenden Lösung meist gar nicht im Gleichgewicht sein können. Aber sie treten auf, weil eine überhastete Krystallisation ihrer Bildung erfahrungsgemäß günstig ist. So habe ich beispielsweise aus einer Lösung, die auf 100 ccm 13 g Harnstoff enthielt, dann Oktaëder erhalten, wenn ich das Chlornatrium in der oben beschriebenen Weise sich ausscheiden ließ. Krystallisierte dagegen dieselbe Lösung zwar in demselben Raum und bei derselben Temperatur aus, sorgte ich aber durch eine daneben gestellte Schale mit Schwefelsäure dafür, daß sie schneller verdunstete, dann traten auch Würffflächen an den Krystallen auf. Man kann hier nicht behaupten, daß in dem zweiten Falle die Krystalle deshalb eine andere Ausbildung zeigten, weil sie aus einer übersättigteren Lösung entstanden seien. Nennenswerte Übersättigungen können ja in beiden Fällen, sobald einmal einige Krystallkeime vorhanden sind, nicht auftreten, weil sie immer wieder kompensiert werden durch die Ausscheidung fester Substanz. Vielmehr ist die Ursache für die voneinander abweichenden Resultate der beiden Fälle die verschiedene Geschwindigkeit der Krystallisation. Nur wenn man diese möglichst langsam sich vollziehen läßt, kann man wirklich reproducierbare und einwandfreie Resultate erhalten. Daß bei dem Chlornatrium eine Krystallisationsdauer von 4—5 Wochen hierzu genügte, das zeigte sich darin, daß die vielen Krystalle, die aus ein und derselben Lösung sich ausschieden, in der Ausbildung der Flächen einander sehr ähnlich waren. Bei einer schnellen Krystallisation weichen die einzelnen Krystallindividuen in dieser Beziehung meistens sehr stark voneinander ab. Die Resultate meiner Versuche mit Harnstofflösungen waren nun folgende:

Tabelle 46.

g Harnstoff auf 100 ccm	Die Krystallformen, welche an den aus der Lösung ausgeschiedenen Krystallen auftraten:
0	Würfel
2,5	»
5	Oktaëder
9,6	»
13	»
18	»
23	»
28	»

Die Tabelle ist wohl ebenso wie die nächste, in der die Ergebnisse der Formamidlösungen angegeben sind, ohne weiteres verständlich.



Tabelle 47.

g Formamid auf 400 ccm Lös.:	Die Krystallformen, welche an den aus der Lösung ausgeschiedenen Krystallen auftraten:
0	Würfel
2,3	Würfel und Oktaëder
5,3	Oktaëder
8	»
11	»
15	»
18,8	»

Diese soeben mitgeteilten Krystallisationsversuche erheben nun keineswegs den Anspruch auf sehr große Genauigkeit; denn diese ist vorläufig hierbei überhaupt nicht erreichbar, aber sie genügen vollkommen für meinen Zweck. Vergleicht man sie nämlich jetzt mit der Fig. 3, so sieht man sehr schön, wie vollständig der Parallelismus von Krystalltracht und Löslichkeitsunterschied ist. Nur aus den Lösungen, in denen der Würfel am unlöslichsten ist, krystallisiert er auch aus, und das Gleiche gilt für das Oktaëder. Beim Harnstoff ist die Löslichkeit von Würfel und Oktaëder bei etwa 5 g auf 400 ccm gleich. Ungefähr an dieser Stelle treten auch die Kuboktaëder<sup>1)</sup> auf. Formamid wirkt auf die Löslichkeit, und daher auch auf die Krystalltracht noch etwas stärker als Harnstoff.

Hiermit ist daher entgültig meine in der Einleitung geäußerte Vermutung bewiesen, daß es von der relativen Löslichkeit der Würfel- und Oktaëderfläche abhängt, ob die eine oder die andere bei der Krystallisation entsteht. Genau so wie bei zwei Modificationen desselben Stoffes diejenige mit der geringeren Löslichkeit als die beständigere sich letzten Endes auf Kosten der anderen bildet, genau so tritt beim Steinsalz ein Würfel dann auf, wenn er weniger löslich, d. h. beständiger ist, als das Oktaëder.

### Die Löslichkeit der übrigen Flächen des Steinsalzes.

Bevor ich dazu übergehe, die bisher gewonnenen Resultate eingehender zu discutieren, will ich zunächst noch eine Reihe anderer Versuche mitteilen. Wenn die Löslichkeit des Oktaëders im allgemeinen nicht gleich der des Würfels ist, so wird vermutlich Analoges für alle anderen am Steinsalz möglichen Flächen gelten. Um das sicher zu entscheiden, habe ich in einer reinen  $\text{NaCl}$ -Lösung den Löslichkeitsunterschied zwischen Rhombendodekaëder, Triakisoktaëder usw. einerseits und Würfel andererseits gemessen und erhielt auf diese Weise folgende Tabelle.

1) Ich bezeichne als Kuboktaëder die Combination von Würfel und Oktaëder.

Tabelle 48.

Art der Fläche:	$C - C_0$
Oktaëder	+ 0,002
Pyramidenwürfel {340}	$\pm 0,000$
» {320}	— 0,010
Rhombendodekaëder	— 0,010
Triakisoktaëder {242}	$\pm 0,000$
Hexakisoktaëder {324}	— 0,010
Leucitoëder {244}	— 0,010

Diese Resultate sind wieder ganz in der früheren Weise gewonnen. Natürlich konnte ich dabei nicht so vorgehen, daß ich in ein und derselben Lösung die Auflösungsgeschwindigkeit all dieser Formen maß. Vielmehr benutzte ich für jede neue Fläche auch eine neue Lösung, in der ich bei verschiedenen Untersättigungen deren Auflösungsgeschwindigkeit mit der des Würfels verglich. Da ich aber diese Messungen alle in dem gleichen Gefäß ausgeführt habe, so erhielt ich für den Würfel natürlich jedesmal praktisch dieselben Zahlen — nur zur genauen Controlle habe ich ihn immer wieder mitgemessen —, deren Mittelwerte in der nächsten Tabelle zusammengestellt sind, und auf die sich die Resultate all der anderen Flächen beziehen.

Tabelle 49. Würfel.

Nr.	$O$	$C - c$	$x$	$t$	$K$
1.	39,6	0,07	240	490	0,40
2.	39,6	0,13	288	420	0,47
3.	39,6	0,24	285	60	0,50
4.	40,8	0,46	294	23	0,63
5.	40,8	0,67	488	40	0,69

Tabelle 50. Pyramidenwürfel {340}.

Nr.	$O$	$C - c$	$x$	$t$	$K$
1.	30,0	0,07	248	260	0,40
2.	30,0	0,13	205	420	0,44
3.	30,0	0,24	246	60	0,50
4.	42,5	0,46	234	20	0,60
5.	42,5	0,67	244	40	0,75

Tabelle 51. Pyramidenwürfel {320}.

Nr.	$O$	$C - c$	$x$	$t$	$K$
1.	53,4	0,060	332	235	0,44
2.	53,4	0,120	384	420	0,50
3.	53,4	0,230	425	65	0,63
4.	44,4	0,45	344	25	0,63
5.	44,4	0,66	244	40	0,73

Tabelle 52.  
Rhombendodekaëder.

Nr.	$O$	$C-c$	$x$	$t$	$K$
1.	40,0	0,060	242	240	0,42
2.	40,0	0,120	265	120	0,46
3.	40,0	0,230	276	60	0,50
4.	35,8	0,45	190	20	0,59
5.	35,8	0,66	168	10	0,71

Tabelle 53.  
Triakisoktaëder {212}.

Nr.	$O$	$C-c$	$x$	$t$	$K$
1.	35,8	0,070	307	255	0,48
2.	35,8	0,130	303	125	0,52
3.	35,8	0,240	289	60	0,56
4.	34,2	0,46	211	20	0,67
5.	34,2	0,67	177	10	0,77

Tabelle 54.  
Leucitoëder {211}.

Nr.	$O$	$C-c$	$x$	$t$	$K$
1.	34,7	0,060	240	240	0,42
2.	34,7	0,120	206	110	0,45
3.	34,7	0,230	220	55	0,50
4.	30,1	0,46	211	25	0,61
5.	30,1	0,67	139	10	0,69

Tabelle 55.  
Hexakisoktaëder {321}.

Nr.	$O$	$C-c$	$x$	$t$	$K$
1.	35,3	0,060	242	260	0,44
2.	35,3	0,120	254	125	0,48
3.	35,3	0,230	241	55	0,54
4.	27,8	0,46	153	20	0,60
5.	27,8	0,67	134	10	0,72

Endlich habe ich die gleichen Versuche noch in einer Lösung, die auf 400 ccm 15 g Formamid enthielt, d. h. derselben, in der ich schon früher den Löslichkeitsunterschied zwischen Würfel und Oktaëder bestimmt habe, gemacht und dabei die folgenden Resultate erhalten.

Tabelle 56.

Form:	$C-C_w$
Würfel	$\pm 0,000$
Pyramidenwürfel {310}	$\pm 0,000$

Form:	$C - C_w$
Rhombendodekaëder	— 0,020
Triakisoktaëder {212}	— 0,045
Leucitoëder {211}	— 0,040
Hexakisoktaëder {321}	— 0,040
Oktaëder	— 0,020

Die angegebenen Werte  $C - C_w$  habe ich wieder gewonnen aus den in den nächsten Tabellen enthaltenen Messungen.

Tabelle 57. Würfel.

Nr.	$O$	$C - c$	$x$	$t$	$K$
1.	0,050	38,5	250	260	0,50
2.	0,100	38,5	250	120	0,54
3.	0,220	38,5	295	60	0,58
4.	0,44	36,7	283	25	0,70
5.	0,66	36,7	194	10	0,80

Tabelle 58.

Pyramidenwürfel {310}.

Nr.	$O$	$C - c$	$x$	$t$	$K$
1.	35,8	0,050	193	240	0,45
2.	35,8	0,100	206	115	0,50
3.	35,8	0,220	269	60	0,57
4.	41,5	0,44	245	20	0,67
5.	41,5	0,66	211	10	0,77

Tabelle 59.

Rhombendodekaëder.

Nr.	$O$	$C - c$	$x$	$t$	$K$
1.	33,4	0,030	109	255	0,43
2.	33,4	0,080	137	115	0,45
3.	33,4	0,200	200	55	0,55
4.	30,5	0,42	208	25	0,65
5.	30,5	0,64	143	10	0,73

Tabelle 60.

Triakisoktaëder {212}.

Nr.	$O$	$C - c$	$x$	$t$	$K$
1.	27,8	0,033	102	250	0,42
2.	27,8	0,085	131	120	0,46
3.	27,8	0,205	181	60	0,53
4.	28,5	0,43	147	20	0,60
5.	28,5	0,65	130	10	0,70



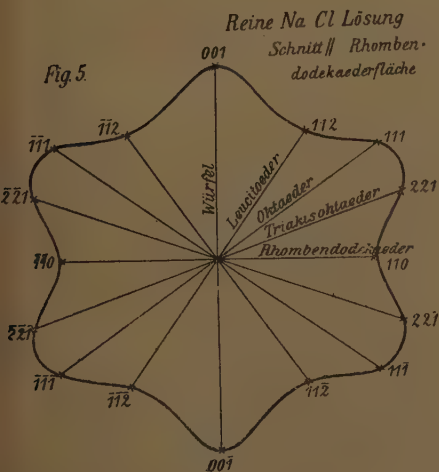
Tabelle 61.  
Leucitoëder {211}.

Nr.	<i>O</i>	<i>O—c</i>	<i>x</i>	<i>t</i>	<i>K</i>
1.	29,3	0,040	129	250	0,44
2.	29,3	0,090	152	120	0,48
3.	29,3	0,210	207	60	0,56
4.	31,4	0,43	170	20	0,63
5.	31,4	0,65	148	10	0,74

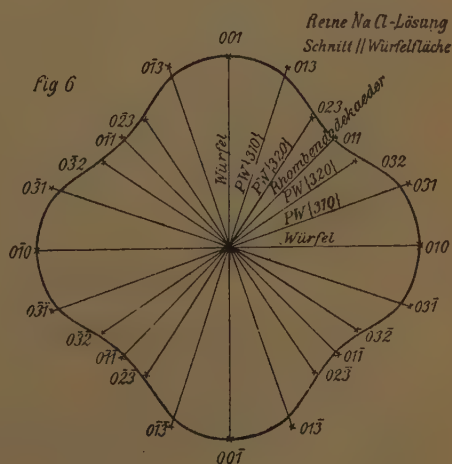
Tabelle 62.  
Hexakisoktaëder {321}.

Nr.	<i>O</i>	<i>O—c</i>	<i>x</i>	<i>t</i>	<i>K</i>
1.	33,2	0,040	130	245	0,40
2.	33,2	0,090	154	120	0,43
3.	33,2	0,210	192	55	0,50
4.	35,0	0,43	207	25	0,55
5.	35,0	0,65	148	10	0,65

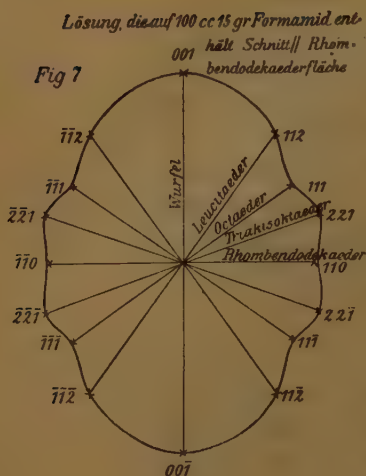
Tabelle 48 und 56 habe ich auch noch graphisch durch die untenstehenden Figg. 5—8 wiedergegeben. Diese stellen einen Schnitt parallel einer Würfel- und einer Rhombendodekaëderfläche dar. In den ersteren fallen die Normalen des Würfels, der Pyramidenwürfel und des Rhombendodekaëders, in den letzteren die des Würfels, Leucitoëders, Oktaëders,



Vom Centrum aus sind die Löslichkeiten der einzelnen Flächen derart aufgetragen, daß die Löslichkeitsunterschiede in 100fachen Vergrößerung zum Ausdruck kommen.



Vom Centrum aus sind die Löslichkeiten der einzelnen Flächen derart aufgetragen, daß die Löslichkeitsunterschiede in 100fachen Vergrößerung zum Ausdruck kommen.



Vom Centrum aus sind die Löslichkeiten der einzelnen Flächen derart aufgetragen, daß die Löslichkeitsunterschiede in 100 facher Vergrößerung zum Ausdruck kommen



Vom Centrum aus sind die Löslichkeiten der einzelnen Flächen derart aufgetragen, daß die Löslichkeitsunterschiede in 100 facher Vergrößerung zum Ausdruck kommen.

Triakisoktaeders und Rhombendodekaeders. Auf diesen Normalen habe ich die Löslichkeiten der zugehörigen Flächen in der Weise aufgetragen, daß ich die Löslichkeitsunterschiede in 100 facher Vergrößerung zum Ausdruck brachte. Ich verfuhr dabei folgendermaßen: Das  $C$  des Würfels setzte ich gleich eine Strecke  $a$ . Nach der Tabelle 48 würde dann die Löslichkeit des Rhombendodekaeders repräsentiert durch eine um etwa 2% kürzere Linie. Ich habe sie aber in meiner Figur um 20% kürzer gemacht. Diese starke Übertreibung der Löslichkeitsunterschiede ist deshalb notwendig, weil sie sonst bei der graphischen Darstellung überhaupt nicht merklich hervortreten.

### Besprechung früherer Arbeiten.

Ob zwei krystallographisch verschiedene Flächen, d. h. also Flächen verschiedener Formen, ein und desselben Krystalls auch verschiedene Löslichkeiten besitzen können, mit dieser Frage hat sich, besonders in der letzten Zeit, schon eine große Zahl von Arbeiten beschäftigt. Meistens sind dabei die betreffenden Forscher principiell in der gleichen Weise vorgegangen wie ich, d. h. sie haben Auflösungs- oder Wachstumsgeschwindigkeiten miteinander verglichen und dann daraus einen Schluß auf etwa vorhandene Löslichkeitsunterschiede gezogen. Noch vor der Aufstellung der Nernst'schen Theorie und ihrer experimentellen Prüfung sind in dieser

Weise vorgegangen Gernez<sup>1)</sup>, Lecoq de Boisbeaudran<sup>2)</sup>, Baron v. Foullon<sup>3)</sup> und O. Lehmann<sup>4)</sup>. Von ihnen sowohl wie besonders von R. Weber<sup>5)</sup> wurde schon damals festgestellt, daß ein Krystall im allgemeinen an verschiedenen Flächen auch verschieden schnell wächst, resp. sich auflöst und zwar kommen dabei sehr große Differenzen vor. So hat R. Weber gefunden, daß am gelben Blutlaugensalz das Verhältnis der Lösungsgeschwindigkeiten der Flächen  $010 : 110 : 011 = 100 : 194 : 206$  ist. Körbs hat später diese Resultate bestätigt, und ähnliches am Kupfervitriol und der Weinsäure festgestellt. Aber hieraus kann man noch nicht auf eine verschiedene Löslichkeit der betrachteten Krystallflächen schließen. Denn nach der Nernst'schen Gleichung  $A = K(C - c)$ .  $O$  ist bei gegebener Oberfläche die Auflösungsgeschwindigkeit nicht nur abhängig von  $(C - c)$ , sondern auch von  $K$ . Dieses  $K$  ist seinerseits wieder gleich  $\frac{D}{\delta}$ , wo

$D$  den Diffusionscoefficienten der sich auflösenden Substanzen — in unserem Falle des  $NaCl$  — und  $\delta$  die Dicke der am Krystall adhärierenden Diffusionsschicht bedeuten. Da nun diese letztere Größe sehr wohl mit der Krystallfläche schwanken kann, so ist natürlich ein Gleiches für  $K$  möglich und experimentell in mehreren Fällen auch direct nachgewiesen worden. Ganz neuerdings ist dies wieder geschehen in einer Arbeit v. Tołoczko und Tokarski<sup>6)</sup>. Diese haben an Kupfersulfat sowohl die Auflösungs- wie die Wachstumsgeschwindigkeit zweier Flächen gemessen und durch eine einfache Überlegung gezeigt, daß für die beiden, ganz unabhängig von ihrer Löslichkeit,  $K$  verschiedene Werte haben muß. Zu dem gleichen Ergebnis führen auch die früheren Messungen von Wulff<sup>7)</sup>. Durch den Vergleich von Auflösungs-, oder allgemeiner gesagt, Reaktionsgeschwindigkeiten können wir also ohne weiteres noch keinen Schluß ziehen auf die Löslichkeit. Aus diesem Grunde sind auch die Messungen Schenck's<sup>8)</sup>, wie kürzlich Wagner<sup>9)</sup> richtig hervorgehoben hat, nicht einwandfrei. Und ebenso bedenklich ist es, wenn Andrejew<sup>10)</sup> aus seinen Versuchen auf eine verschiedene Löslichkeit krystallographisch verschiedener Flächen schließt. Allerdings haben später Andrejew und Le Blanc<sup>11)</sup> mitgeteilt,

1) Compt. rend. 1875, 80, 1007 und 1450.

2) Compt. rend. 80, 888 und 88, 629.

3) Jahrb. d. geol. Reichsanstalt 1884, S. 131. Ausz. diese Zeitschr. 6, 532.

4) Diese Zeitschr. 1, 473 und 12, 404.

5) Arch. sc. phys. nat. de Genève 1884, 12, 215.

6) Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie 1910, 249.

7) Diese Zeitschr. 26, 529.

8) Centralblatt f. Mineralogie 1900, 343.

9) Zeitschr. phys. Chem. 71, 404.

10) Diese Zeitschr. 43, 39.

11) Verh. deutscher Naturf. u. Ärzte 1907, II. Teil, 4. Hälfte, S. 65.

daß sie am Chlordinitrobenzol die Wachstumsgeschwindigkeiten des Prismas und Pinakoids bei mehreren Übersättigungen beobachtet haben und sie um so verschiedener fanden, je geringer die Übersättigung war. Sie bemerken dazu, »daß sich dies aus der Annahme einer verschiedenen Löslichkeit der beiden Flächen, deren Unterschied nur bei schwach übersättigten Lösungen zur Geltung kommen kann, erklärt«. Sie schließen hier also in ganz der gleichen Weise wie ich am Steinsalz. Leider geben sie aber keine Zahlen über ihre Messungen an, und vor allen Dingen sagen sie auch nicht, ob sie die  $K$ -Werte der beiden untersuchten Flächen einzeln bestimmt haben, was ja nach dem vorhergehenden unbedingt notwendig ist. Infolgedessen kann man auch aus ihren vorläufigen Angaben keine bestimmten Folgerungen ziehen, zumal da ihre Versuchsmethode nicht sehr zuverlässig gewesen zu sein scheint<sup>1)</sup>.

Ausnahmslos muß man also von den bisherigen Arbeiten, die Löslichkeitsunterschiede nachgewiesen haben wollen, sagen, daß sie nicht einwandfrei sind. Denn sie haben nicht genügend in Betracht gezogen, daß zwei Flächen in ihrer Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit sehr wohl große Unterschiede aufweisen können, ohne daß deswegen ihre Löslichkeit verschieden zu sein braucht. Diesen Vorwurf kann man aber meinen Versuchen nicht machen, denn wie ich bei der Erörterung der Tabelle 2 besonders hervorhob, habe ich das  $K$  jeder Fläche am Steinsalz bestimmt, und erst als sie alle denselben Wert dafür ergaben, habe ich aus den Auflösungsgeschwindigkeiten den Schluß gezogen, daß in reiner  $NaCl$ -Lösung das Oktaëder löslicher ist als der Würfel und daß in einer Harnstoff- oder Formamid-haltigen das Umgekehrte der Fall ist. Diesem Resultat widersprechen auch keineswegs die Versuche von Körbs und Bruner und Tołłoczko<sup>2)</sup>, wie ich schon vorher angedeutet habe. Diese Forscher haben nämlich die Auflösungsgeschwindigkeit von Würfel, Oktaëder und Rhombendodekaëder, der eine bei einer ca. 20%, die beiden anderen bei 12 und 24% Verdünnung verglichen und keinen Unterschied feststellen können. Das stimmt durchaus mit dem überein, was ich beobachtet habe. Denn auch ich habe ja gefunden, daß bei einer 40%-Übersättigung sich alle Flächen gleich schnell auflösen. Bedeutende Unterschiede treten erst dann auf, wenn  $C - c$  etwa 4% beträgt.

### Theoretischer Teil.

Der erste, der die Abhängigkeit der Krystalltracht vom Lösungsmittel zu erklären versucht hat, ist Curie. Er hat zu diesem Zweck die Theorie aufgestellt, daß verschiedene Krystallflächen auch verschiedene Oberflächen-

1) Vergl. die Kritik bei Tołłoczko und Tokarski l. c.

2) Kr. Akad. Ber. 1909, 632.



spannung besitzen, die ihrerseits unabhängig mit dem Lösungsmittel schwanken. Hiernach kann es beispielsweise sein, daß in reiner Mutterlauge die Oktaëderfläche des Steinsalzes die größere Oberflächenspannung besitzt und in mit Harnstoff verunreinigter die Würfelfläche. Da nun die Oberflächenenergie jedes Körpers einem Minimum zustrebt, müßten in dem obigen Fall im Einklang mit der Erfahrung bei der Gegenwart von Harnstoff Oktaëder entstehen, andernfalls Würfel. Diese Ansicht von Curie ist später immer wieder von fast allen Autoren<sup>1)</sup>, die sich mit der Krystalltracht beschäftigt haben, aufgegriffen worden und sie trifft auch insofern das richtige, als, wie wir später noch genauer sehen werden, die Oberflächenspannung tatsächlich von sehr großer Bedeutung für die Ausbildung der Krystalle ist. Sie entbehrte aber so lange der experimentellen Grundlage, als noch nicht nachgewiesen war, daß zwei Flächen an einem Krystall wirklich verschiedene Oberflächenspannungen besitzen können. Diese Lücke ist aber in der letzten Zeit durch die Arbeiten von Marc<sup>2)</sup>, Marc und Wenk<sup>3)</sup> und eine, demnächst in der Zeitschrift für physikalische Chemie erscheinende und ebenfalls von Marc herrührende, ausgefüllt werden. In ihnen ist nämlich gezeigt, daß die Krystallflächen auf die in der Lösung befindlichen Stoffe adsorbierend wirken. Eine solche Adsorption wird hervorgerufen durch die Oberflächenspannung, die an der Grenzfläche vom flüssigen und festen Körper herrscht. Da nun nach der Arbeit von Wenk verschiedene Flächen desselben Krystalls verschieden stark adsorbieren, so folgt daraus, daß sie im allgemeinen auch verschiedene Oberflächenspannungen besitzen müssen. Von dieser Tatsache bin ich nun bei den folgenden theoretischen Betrachtungen ausgegangen.

Zunächst können wir jetzt beweisen, daß zwei Krystallflächen verschiedene Löslichkeit haben müssen. Denn, wenn wir wieder bei dem  $\text{NaCl}$  bleiben, ein Steinsalzwürfel besitzt ja auch dem gleichen Lösungsmittel gegenüber eine andere Lösungswärme als ein Oktaëder von gleicher Masse. Folgendermaßen kann man das sehr einfach nachweisen. Die Wärmemenge  $q$ , die bei der Abscheidung eines festen Körpers aus einer gesättigten Lösung aufgenommen oder abgegeben wird, setzt sich zusammen aus zwei Summanden  $q_1$  und  $q_2$ .  $q_1$  ist die Wärmetönung, die hervorgerufen wird durch den Übergang des Chlornatriums aus dem gelösten in den festen Zustand.  $q_2$  ist gleich der Wärme, die zur Bildung der Oberfläche des festen Körpers nötig ist.  $q_1$  hat in beiden Fällen, einerlei ob sich ein Würfel oder Oktaëder abscheidet, denselben Wert, nicht aber  $q_2$ ; denn dieses ist seinerseits wieder gleich:  $oT \frac{d\sigma}{dT}$ <sup>4)</sup>, wo  $o$  die Größe der

1) Wulff l. c.

2) Zeitschr. phys. Chem. 67, 470; 73, 685.

3) Zeitschr. phys. Chem. 68, 404. Diese Zeitschr. 47, 424.

4) Vergl. Freundlich, Capillarchemie S. 40,

Fläche,  $\sigma$  ihre Oberflächenspannung und  $T$  die Temperatur bedeuten. Ist nun, abgesehen von  $\sigma$ ,  $\sigma$  für Würfel und Oktaëder verschieden, so wird im allgemeinen auch das Gleiche für  $\frac{d\sigma}{dT}$  oder was dasselbe heißt, für  $q_2$  gelten. Daraus folgt wiederum, daß die Lösungswärmen zweier gleich großen Würfel- und Oktaëderkrystalle nicht identisch sein können und außerdem auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, daß Würfel- und Oktaëderflächen verschiedene Löslichkeit besitzen müssen.

Aus meinen Versuchen wird man zunächst geneigt sein zu schließen, daß Kuboktaëder nur bei einer ganz bestimmten Concentration von Harnstoff oder Formamid, eben der, bei welcher sich die Löslichkeitscurven der beiden Flächen gerade schneiden, mit der Lösung wirklich im Gleichgewicht stehen können. Das ist aber infolge der Oberflächenspannung nicht so, wie ich nunmehr zeigen will.

Durch die Versuche von Ostwald<sup>1)</sup> und Hulett<sup>2)</sup> ist nachgewiesen worden, daß sehr kleine Krystalle löslicher sind als große. Hulett fand z. B., daß Gypskryställchen von einer durchschnittlichen Länge von  $0,3 \mu$  eine Löslichkeit von 48,2 Millimolen im Liter besaßen, während etwa 40 mal größere nur noch eine von 15,33 Millimolen aufwiesen. Diese größere Löslichkeit der kleinen Krystalle kommt daher, daß sie dem Lösungsmittel eine größere Oberfläche darbieten, infolgedessen auch eine größere Oberflächenenergie besitzen, als wenige große. Da nun die Oberflächenenergie einem Minimum zustrebt, so wird ein großer Krystall immer stabiler sein als ein kleiner, d. h. der kleine wird sich zu gunsten des großen auflösen. Von diesem Gesichtspunkt aus hat auch zuerst Ostwald eine Formel, die Korngröße und Löslichkeit zueinander in Beziehung setzt, abgeleitet. Bei dem Kreisproceß, den er hierzu benutzt, betrachtet Ostwald den Krystall als ganzes. Einwandfreier ist es jedenfalls, nur eine Fläche an ihm herauszugreifen und zu sehen, wie sich deren Löslichkeit mit ihrer Ausdehnung ändert. Zu diesem Zweck verfährt man am einfachsten genau so wie Freundlich<sup>3)</sup> bei dem Beweise, daß zwei Tropfen derselben isotropen Flüssigkeit, deren Radien gleich  $r_1$  und  $r_2$  sein sollen, verschieden löslich sind. Wir denken uns also zwei Kochsalzwürfel von den Kantenlängen  $a_1$  und  $a_2$  und bringen die Menge  $dw$  von dem einen Krystall zum anderen. Hierbei soll die Oberflächengröße des ersteren abnehmen um  $d\omega_1$  und die des letzteren zunehmen um  $d\omega_2$ . Ist die Oberflächenspannung gleich  $\sigma$ , so ist die dadurch geleistete Arbeit gleich:  $\sigma(d\omega_1 - d\omega_2)$ . Der Wert von  $d\omega_1$  hängt davon ab, wie stark sich die Oberflächengröße  $\omega_1$  ändert mit der Krystallgröße, es ist also  $d\omega_1 = \frac{\partial \omega_1}{\partial w_1} \cdot dw_1$ , wo  $w_1$  das Ge-

1) Zeitschr. phys. Chem. 34, 503.

2) Zeitschr. phys. Chem. 37, 385.

Ausz. diese Zeitschr. 37, 525.

3) l. c. S. 47 und 443.

wicht des ersten Krystalls bedeutet. Da nun  $6a_1^2 = \omega_1$  und  $a_1^3 \varrho = w_1$ , wenn man unter  $\varrho$  die Dichte des  $\text{NaCl}$  versteht, so ist

$$\frac{\partial \omega_1}{\partial a_1} = 12a_1 \text{ und } \frac{\partial w_1}{\partial a_1} = 4a_1^2 \cdot \varrho, \text{ folglich } d\omega_1 = \frac{3}{a_1 \cdot \varrho} \cdot dw. \quad (2)$$

Die Oberflächenänderung beim zweiten Krystall ist ganz analog;  $d\omega_2 = \frac{3}{a_2 \cdot \varrho} \cdot dw$ . Infolgedessen ist die Oberflächenarbeit bei der Überführung der Menge  $dw$  vom ersten zum zweiten Krystall gleich:

$$\frac{3\sigma}{\varrho} \left( \frac{1}{a_1} - \frac{1}{a_2} \right) \cdot dw.$$

Um den Kreisproceß zu schließen, müssen wir die Menge  $dw$  von dem zweiten zum ersten Krystall wieder zurückdestillieren. Da nun nach dem Hullet'schen Versuche zwei Würfel mit den verschiedenen Kantenlängen  $a_1$  und  $a_2$  auch verschiedene Dampfdrucke  $P_1$  und  $P_2$  haben, so muß bei dem Rücktransport von  $dw$  die Destillationsarbeit

$$RT \ln \frac{P_2}{P_1} \cdot dw \quad (3)$$

geleistet werden. Der Kreisproceß ist isotherm geführt worden, die Summe der beiden Arbeiten ist infolgedessen gleich Null, d. h. es ist

$$\frac{3\sigma}{\varrho} \cdot \left( \frac{1}{a_1} - \frac{1}{a_2} \right) \cdot dw = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \cdot dw.$$

Statt der Dampfdrucke können wir auch die Löslichkeiten  $C_1$  und  $C_2$  einsetzen und dann lautet die Gleichung:

$$RT \ln \frac{C_2}{C_1} = \frac{3\sigma}{\varrho} \left( \frac{1}{a_2} - \frac{1}{a_1} \right). \quad (4)$$

Ist  $C_2$  größer als  $C_1$ , dann ist die linke Seite der Gleichung positiv, infolgedessen muß es auch die rechte sein, d. h.  $a_2$  ist kleiner als  $a_1$ . Der kleinere Krystall hat also die größere Löslichkeit. Nehmen wir nun  $a_1$  unendlich groß an, dann wird  $\frac{1}{a_1}$  gleich Null. Bezeichnen wir ferner nunmehr  $C_1$  mit  $C_\infty$ ,  $C_2$  einfach mit  $C$  und  $a_2$  mit  $a$ , so geht unsere Gleichung über in:

$$RT \ln \frac{C}{C_\infty} = \frac{3\sigma}{\varrho} \cdot \frac{1}{a} \text{ oder umgeformt: } C = C_\infty e^{\frac{3}{\varrho \cdot RT} \cdot \frac{\sigma}{a}}. \quad (5)$$

$C$  wird also immer größer sein als  $C_\infty$  und zwar um so größer, je kleiner  $a$  ist und für den Fall, daß  $a$  selbst unendlich groß, der Bruch

$\frac{3\sigma}{\varrho \cdot RT \cdot a}$  also gleich Null ist, wird  $C$  gleich  $C_\infty$ .

Die Beziehung (5) sagt demnach aus, daß und um wieviel eine kleine

Würfelfläche löslicher ist als eine sehr große. Dieses Resultat mag zunächst etwas befremdlich erscheinen, andererseits ist es aber doch wieder ganz verständlich, daß die Löslichkeit einer Krystallfläche mit bedingt wird durch die sie unmittelbar abgrenzenden Kanten und Flächen. Dieser Einfluß der Umgebung wird groß sein, wenn die Fläche klein ist, weil dann die Kantenlänge relativ bedeutend ist, er wird dagegen zurücktreten bei sehr großen Flächen. Das ist aber genau das, was die Gleichung (5) auch ausdrückt. Eine ganz analoge Beziehung wie für den Würfel kann man auch für das Oktaëder ableiten. Sie unterscheidet sich von (5) nur dadurch, daß an Stelle der 3 eine andere Zahl steht und eine wieder andere, wenn man den Kreisproceß mit zwei Kuboktaëdern verschiedener Größe durchführt. Um nun aber nicht jedesmal eine andere Gleichung anwenden zu müssen, will ich in (5) auf Grund von (2) für  $\frac{3a}{\rho}$  wieder  $\frac{d\omega}{dw}$  einführen und erhalte dann:

$$C = C_{\infty} \cdot e^{\frac{\sigma}{RT} \cdot \frac{d\omega}{dw}}. \quad (6)$$

Hierin bedeutet  $\frac{d\omega}{dw}$  die Oberflächenvergrößerung, die die betrachtete Fläche erfährt, wenn ich ihr die Stoffmenge  $dw$  zuführe. (6) gilt nun allgemein für jede Fläche. Zu ganz ähnlichen Resultaten, wie ich sie hier erhalten habe, ist übrigens auch Pawlow<sup>1)</sup> in einer kürzlich erschienenen Abhandlung gekommen, denn er sagt darin: »Der Umstand, daß die Löslichkeit einer Krystallfläche keineswegs constant ist, sondern von der Form und Größe des Krystalls abhängt, darf also nicht Wunder nehmen, da ja die Löslichkeit des Krystalls eine Function seiner Oberflächenenergie ist, die mit dem Charakter und der Größe der Krystallflächen und -kanten variiert«.

Daraufhin muß ich nun noch einmal auf meine Versuche zurückkommen. Bei ihnen habe ich den besprochenen Einfluß der Nachbarkanten und -flächen auf  $C$  ausgeschaltet, da ich sie ja mit Paraffin verdeckte und dadurch nicht zur Wirkung kommen ließ. Infolgedessen muß auch die Löslichkeit, wie ich sie bestimme, gleich sein der einer Fläche an einem unendlich großen Krystall; denn bei einer solchen ist ja der Einfluß ihrer Umgrenzung auch gleich Null. Was ich also gemessen habe, ist nichts anderes als  $C_{\infty}$ . Wenn ein Krystall mit seiner Lösung im Gleichgewicht ist, so heißt das, daß es jede seiner Fläche ist. Sie alle müssen also in diesem Falle die gleiche Löslichkeit besitzen und eine kann nicht löslicher sein als die andere. Dieser Satz läßt sich übrigens auch noch

1) Zeitschr. phys. Chem. 72, 385. Ausz. diese Zeitschr. 40, 494; 46, 223.



thermodynamisch beweisen, wie das von O. Lehmann<sup>1)</sup> und jetzt wieder von Pawlow<sup>2)</sup> geschehen ist. Wenn also ein Kuboktaëder von Steinsalz im Gleichgewicht mit seiner Lösung steht, so muß die Bedingung erfüllt sein, daß  $C_1$  gleich  $C_2$  ist, wobei ich mit  $C_1$  die Löslichkeit des Oktaëders und mit  $C_2$  die des Würfels bezeichne. Für  $C_1$  kann ich, wenn ich auch bei  $\sigma$  und  $d\omega$  den Index (1) hinzufüge nach Gleichung (6) schreiben:

$$C_1 = C_{1\infty} \cdot e^{\frac{\sigma_1}{RT} \cdot \frac{d\omega_1}{dw}},$$

für den Würfel lautet die Beziehung:

$$C_2 = C_{2\infty} \cdot e^{\frac{\sigma_2}{RT} \cdot \frac{d\omega_2}{dw}},$$

herrscht Gleichgewicht, dann ist  $C_1 = C_2$  und wir bekommen die Gleichung:

$$C_{1\infty} \cdot e^{\frac{\sigma_1}{RT} \cdot \frac{d\omega_1}{dw}} = C_{2\infty} \cdot e^{\frac{\sigma_2}{RT} \cdot \frac{d\omega_2}{dw}}$$

oder, wenn wir noch etwas umformen und für  $\frac{1}{RT} = K$  setzen:

$$\frac{C_{2\infty}}{C_{1\infty}} = e^{K(\sigma_1 \frac{d\omega_1}{dw} - \sigma_2 \frac{d\omega_2}{dw})}. \quad (7)$$

Die Gleichung (7) sagt aus, daß  $C_{1\infty}$  und  $C_{2\infty}$  im allgemeinen nicht gleich sein werden, denn wenn  $\sigma_1 \frac{d\omega_1}{dw} > \sigma_2 \frac{d\omega_2}{dw}$ , dann ist der Ausdruck auf der rechten Seite positiv und infolgedessen auch  $C_{2\infty} > C_{1\infty}$ . Ist dagegen  $\sigma_2 \frac{d\omega_2}{dw} > \sigma_1 \frac{d\omega_1}{dw}$ , dann wird  $C_{1\infty} > C_{2\infty}$  und in dem Fall, daß  $\sigma_1 \frac{d\omega_1}{dw} = \sigma_2 \frac{d\omega_2}{dw}$  ist, auch  $C_{1\infty} = C_{2\infty}$ , weil ja  $e^0 = 1$  ist.

Wir kommen also hier zu dem wichtigen Resultat, daß zwei Flächen, die bei unendlicher Ausdehnung verschiedene Löslichkeiten besitzen, an einem Krystall dennoch im Gleichgewicht nebeneinander auftreten können. Betrachten wir nun einmal eine Lösung, in der  $C_{2\infty} > C_{1\infty}$  ist. In dieser ist nach dem Vorhergehenden ein Kuboktaëder nur dann möglich, wenn  $\sigma_1 \frac{d\omega_1}{dw} > \sigma_2 \frac{d\omega_2}{dw}$ . Selbst für den Fall, daß  $\sigma_1 < \sigma_2$ , kann die obige Bedingung noch dadurch erfüllt werden, daß  $\frac{d\omega_1}{dw} > \frac{d\omega_2}{dw}$  ist.

Der Differentialquotient ist nun, wie man aus der Gleichung (2) ersieht, um so größer, je kleiner die Fläche ist, die durch Zufuhr der Stoffmenge  $dw$  die Vergrößerung  $d\omega$  erfährt. Wenn also in dem oben ge-

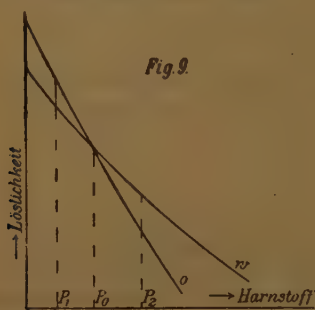
1) Diese Zeitschr. 1887, 12, 404.

2) l. c.

wählten Beispiel die Oktaëderfläche ( $\omega_1$ ) sehr klein gegenüber der Würfel-  
fläche ( $\omega_2$ ) ist, so trifft dann auch die Ungleichung

$$\frac{d\omega_1}{dw} > \frac{d\omega_2}{dw} \quad \text{resp.} \quad \sigma_1 \frac{d\omega_1}{dw} > \sigma_2 \frac{d\omega_2}{dw}$$

zu. Aber je größer  $C_{2\infty}$  gegenüber  $C_{1\infty}$  wird, um so größer muß auch  $\omega_2$  im Verhältnis zu  $\omega_1$  sein, um am Krystall die gleiche und keine größere Löslichkeit als letzteres zu besitzen. Schließlich wird es eine Grenze geben, wo selbst eine unendlich große Würfel-  
fläche löslicher ist, als eine kleine Oktaëderfläche und die Folge davon wird sein, daß die erstere verschwinden und ein reines Oktaëder sich bilden wird. Ganz analoges gilt natürlich für den Fall, daß  $C_{1\infty} > C_{2\infty}$ .



Die Löslichkeit von Würfel und Oktaëder  
bei wachsendem Harnstoffzusatz.

Zeichne ich jetzt noch einmal die Löslichkeitscurven für Würfel und Oktaëder bei Harnstoffzusatz, wie das in der nebenstehenden Figur 9 geschehen ist, schematisch hin, so folgt also aus dem eben Gesagten, daß nicht nur bei dem einen Punkte  $P_0$  ein Kuboktaëder möglich ist, sondern in dem ganzen Intervall von  $P_1$  bis  $P_2$ . Wie groß dies sein wird, das hängt vor allen Dingen davon ab, unter welchem Winkel die beiden Löslichkeitscurven sich schneiden. Ist er groß, dann wird  $P_1$  bis  $P_2$  klein

sein und umgekehrt. Beim Steinsalz ist der Existenzbereich des Kuboktaëders nach meinen Versuchen recht beschränkt und das ist auch verständlich, da ja die Curven von Würfel und Oktaëder relativ stark voneinander abweichen. Für den Fall, daß  $C_{1\infty} = C_{2\infty}$  ist, muß in (7)

$\sigma_1 \frac{d\omega_1}{dw} - \sigma_2 \frac{d\omega_2}{dw} = 0$  sein, d. h. die Gleichgewichtsbedingung lautet dann:

$$\sigma_1 \cdot d\omega_1 = \sigma_2 d\omega_2. \quad (8)$$

Diese Gleichung ist nichts anderes als die schon von Gibbs und Curie aufgestellte, denn sie sagt aus, daß, wenn  $C_{1\infty} = C_{2\infty}$  ist, sich ein Kuboktaëder bilden wird, dessen gesamte Oberflächenenergie ein Minimum ist. Curie war der Ansicht, daß die Gleichung (8) ausschließlich die Krystalltracht bestimme und er hat gar nicht in Betracht gezogen, daß  $C_1$  und  $C_2$  auch verschieden sein kann.

Nach diesen Erörterungen können wir nun auch einen Einwand von Pockels<sup>1)</sup> widerlegen, den dieser gegen die Annahme, daß zwei krystallo-

1) Centralblatt f. Mineralogie 1906, 664. Ausz. diese Zeitschr. 45, 540.

graphisch verschiedene Flächen auch verschiedene Löslichkeiten besitzen können, erhoben hat. »Denn dann, so führt er aus, würde ein von kristallographisch ungleichen Flächen begrenzter Krystall niemals im Gleichgewicht mit seiner Lösung stehen können; im monoklinen und triklinen System würden somit überhaupt keine Gleichgewichtsformen möglich sein.« Wie ich schon vorher auf Grund einer Arbeit von O. Lehmann gesagt habe, muß sicherlich jeder Krystall die Fähigkeit haben, sich so auszubilden, daß im Gleichgewicht die Lösung allen seinen Flächen gegenüber gesättigt ist, d. h. daß diese die gleiche Löslichkeit haben. Nach der Gleichung (7) ist das aber auch selbst für einen triklinen Krystall, dessen Flächen bei unendlicher Ausdehnung alle verschiedene Werte für  $C$  aufweisen, möglich. Denn danach wird eine Fläche umso löslicher sein, je kleiner und umgekehrt umso unlöslicher, je größer sie ist. Der Krystall braucht also nur die Flächen großer Löslichkeit stark, die kleiner schwach auszubilden und kann auf diese Weise die Löslichkeitsunterschiede so weit compensieren, daß schließlich alle seine Flächen sich mit der Lösung im Gleichgewicht befinden. Der Pockels'sche Einwand ist also hinfällig. Aber ich bin auf ihn hier auch deswegen ausführlich eingegangen, weil er in mehr oder weniger ähnlicher Form immer wieder vorgebracht wird. Z. B. hat ihn in neuester Zeit besonders Wagner angeführt. Außer diesem, ja nun erledigten Grund, ist in dessen Arbeit kein neuer genannt, der gegen eine verschiedene Löslichkeit der einzelnen Krystallflächen spräche.

Als ich meine Versuche an Oktaëder und Würfel auch auf alle anderen am Steinsalz möglichen Flächen ausdehnte, erwartete ich zunächst, daß diese in reiner  $NaCl$ -Lösung nun ausnahmslos löslicher und infolgedessen unbeständiger seien als der Würfel und daß andererseits in einer Formamidlösung analoges in Bezug auf das Oktaëder gelte. Diese Vermutung bestätigte sich aber keineswegs, denn nach der Tabelle 47 haben Pyramidenwürfel, Rhombendodekaëder, Leucitoëder und Hexakisoktaëder eine kleinere Löslichkeit als der Würfel. Warum bilden sie sich trotzdem an dem Krystall nicht aus? Um diese Frage zu beantworten, muß man in Betracht ziehen, daß die Anziehungskräfte, die zwischen den einzelnen Krystallmolekülen bestehen und die bestimmend sind für den inneren Aufbau des Krystalls, auch ihren Einfluß ausüben werden auf seine äußere Form, seine Tracht. Beim Steinsalz scheinen nun die Eigenschaften des Krystallmoleküls derart zu sein, daß beispielsweise ein Leucitoëder keine stabile Form repräsentiert, also auf die Dauer nicht bestehen kann. Damit ist keineswegs gesagt, daß sein Vorkommen überhaupt ausgeschlossen ist. Die Möglichkeit ist vorhanden, daß es sich bildet und durch Auflösungsversuche ist es auch kürzlich durch Johnsen direct nachgewiesen worden, aber über kurz oder lang wird es immer wieder verschwinden

und an seine Stelle der Würfel oder das Oktaëder treten. Welche von diesen beiden letzten Formen auftritt, das scheint lediglich von dem Lösungsmittel abzuhängen; denn kämen auch hierbei noch Krystallisationskräfte mit ins Spiel, durch die beispielsweise bedingt würde, daß sich der Würfel mit Vorliebe bildet, dann könnten meine Krystallisationsversuche mit den Löslichkeitsbestimmungen nicht so gut übereinstimmen. Dagegen sind wahrscheinlich alle anderen krystallographisch möglichen Formen durch den Bau des Steinsalzmoleküls selbst nicht stabil. Das ist nun auch jedenfalls der Grund, warum man bisher beim Chlornatrium fast immer nur — mit ganz wenigen Ausnahmen — Würfel und Oktaëder beobachtet hat, obwohl man es doch aus den allerverschiedensten Lösungsmitteln hat auskrystallisieren lassen. Retgers<sup>1)</sup>, der ja besonders hierüber viel Versuche angestellt hat, sagt selbst: »Ich möchte noch darauf aufmerksam machen, daß ich es nicht für wahrscheinlich erachte, daß das *NaCl* in anders zusammengesetzten Lösungen in anderen Formen als Würfel und Oktaëder erscheinen werde, wie z. B. in Rhombendodekaëdern oder Ikositetraëdern. Obwohl dies theoretisch als möglich erscheint, lehrt doch die Erfahrung, daß neben der am meisten beliebten Form (für *NaCl* der Würfel) nur noch selbständig die nächstbeliebte Form (für *NaCl* das Oktaëder) entstehen kann. Andere Formen scheinen — wenigstens selbständig — nicht auftreten zu können«. Körbs glaubt zwar diese Ansicht von Retgers widerlegt zu haben. Denn er gibt an, daß aus einer Glykokoll-haltigen Mutterlauge sich Pyramidenwürfel ausscheiden. Ich habe diesen Körbschen Versuch mehrmals geprüft, aber niemals Pyramidenwürfel erhalten, sondern meist Würfel und in einem Fall auch Kuboktaëder. Die Vermutung Retgers' bleibt also vorläufig wenigstens zu Recht bestehen.

Noch für eine andere Erfahrungstatsache geben meine Versuche eine gute Erklärung. Beim Ätzen des Steinsalzes mit Wasser entstehen Pyramidenwürfel als Ätzfiguren. Nach F. Becke sind die Flächen letzterer als Ebenen zu betrachten, deren Normale die Richtungen größten Widerstandes gegen Auflösung oder chemische Zersetzung sind. Dieser Satz ist eine specielle Anwendung eines allgemein von Ostwald<sup>2)</sup> in der folgenden Weise ausgesprochenen Gesetzes. »Übt man auf ein im Gleichgewicht befindliches Gebilde einen Zwang aus, durch den das Gleichgewicht sich verschiebt, so tritt ein Vorgang ein, der sich dem Zwang widersetzt, d. h. dessen Erfolg teilweise aufhebt.« Auf unseren Fall angewandt heißt das, der Krystall wird in einer Lösung, in der er sich auflösen muß, dagegen sich dadurch zu schützen versuchen, daß er Flächen ausbildet, die der Auflösung den größten Widerstand entgegensetzen. Nun habe ich durch

1) Zeitschr. phys. Chem. 9, 270. Ausz. diese Zeitschr. 24, 447.

2) Ostwald, Grundlinien d. anorg. Chemie 1900, 486.



meine Versuche nachgewiesen, daß zwar die Auflösungsgeschwindigkeit, soweit sie von der Constante  $K$  der Nernst'schen Gleichung abhängt, für alle Flächen am Steinsalz gleich ist, daß dagegen deren Löslichkeiten verschieden sind. Das Ostwald-Becke'sche Princip erfordert infolgedessen, daß sich bei der Auflösung Flächen möglichst kleiner Löslichkeit ausbilden und, wie die Tabelle 47 zeigt, trifft das beim Steinsalz auch zu. Denn nach ihr ist beispielsweise der durch die Ätzung tatsächlich hervorgerufene Pyramidenwürfel 2 : 3 unlöslicher als der Würfel. Allerdings verschwinden, wenn die Ätzfiguren breiter und tiefer werden, die Pyramidenwürfel wieder und an ihre Stelle treten Würfelflächen. Das ist aber auch nicht verwunderlich, denn ich betonte ja schon, daß der Pyramidenwürfel keine stabile Begrenzungsform für das Steinsalz ist, infolgedessen auch über kurz oder lang wieder verschwinden muß.

### Schluß.

Wenn wir nun noch einmal die gewonnenen Resultate überblicken, so zeigt sich, daß für die Krystalltracht des Chlornatriums und damit auch jedes anderen krystallisierten Körpers drei Dinge bestimmend sind. Die Löslichkeit und die Oberflächenspannung der Krystallflächen und außerdem noch die Structur des Krystallmoleküls selbst. Von diesen dreien ist die Löslichkeit, wie ich in dieser Arbeit nachgewiesen habe, mit genügender Genauigkeit experimentell bestimmbar. Von der Oberflächenspannung steht auch so viel fest, daß sie für verschiedene Krystallflächen im allgemeinen verschieden ist. Nur über den Bau des Krystallmoleküls wissen wir bis jetzt noch gar nichts. Aber es ist ganz gut möglich, daß wir auf dem hier eingeschlagenen Wege auch darüber Aufschluß erhalten können. In dieser Richtung ist ja schon damit ein Schritt geschehen, daß wir auf Grund meiner Versuche sagen können, daß das Chlornatrium wohl Würfel und Oktaëder, nicht aber die anderen Formen des regulären Systems — wenigstens als stabile Körper — aufbauen kann. Ferner müssen wir bedenken, daß die Oberflächenspannung und die Löslichkeit der Krystallflächen zwar zum Teil bedingt ist durch das Lösungsmittel und daher auch mit ihm variiert, zum Teil aber auch sicherlich abhängt von dem inneren Bau des Krystalls, d. h. wieder von dem Krystallmolekül. Dieser Gedanke wurde seiner Zeit schon in ähnlicher Weise ausgesprochen von Sohncke<sup>1)</sup>, indem er seine structurtheoretischen Überlegungen in Beziehung setzte zu der Curie'schen Theorie. Von jenem Gesichtspunkte aus hat er auch eine Arbeit von St. Berent<sup>2)</sup> veranlaßt, in der dieser die Oberflächenspannung von Würfel- und Oktaëderfläche am Steinsalz

1) Diese Zeitschr. 1887—1888, 13, 244.

2) Diese Zeitschr. 1896, 26, 529.

gegenüber reiner Mutterlauge und solcher mit Harnstoffzusatz direct gemessen hat. Die von Berent bei seinen Messungen benutzte Methode ist aber überhaupt sehr fragwürdig<sup>1)</sup> und insbesondere bei dem so leicht löslichen und angreifbaren Steinsalz wohl gänzlich unbrauchbar. Daher will ich auch auf seine Resultate hier nicht eingehen. Gelingt es aber, die Oberflächenspannung zwischen Krystallfläche und Lösungsmittel, wenn nicht direct, so doch indirect, wirklich zuverlässig zu messen — und dazu ist jetzt einige Aussicht vorhanden —, dann ist es dadurch möglich, die Wirkung der oben genannten, für die Krystalldr. bestimmenden Factoren noch schärfer gegeneinander abzugrenzen, als ich das gethan habe. Man wird infolgedessen auch darauf hin Genaueres über die specielle Wirkungsweise und damit die Eigenschaften des Krystallmoleküls aussagen können: Vielleicht gelingt es auch dann zu ihnen Oberflächenspannung und Löslichkeit direct in Beziehung zu bringen.

Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. Linck danke ich herzlichst für das Interesse, das er mir entgegengebracht und die Hilfe, die er mir jederzeit auf das Bereitwilligste während dieser Arbeit gewährt hat. Ebenso bin ich Herrn Dr. Marc zu großem Dank verpflichtet. Insbesondere ist der theoretische Teil dieser Arbeit das Product gemeinsamer Besprechungen mit ihnen.

---

1) Vergl. Freundlich, l. c. S. 48.

# XI. Über zwei neue Mikroskope für petrographische und krystalloptische Studien.

(Mitteilung aus der R. Fuess'schen Werkstätte in Steglitz/Berlin.) \*

Von

C. Leiss.

(Mit 2 Textfiguren.)

## I. Neues großes Mikroskop, Modell Ib nach Souza-Brandão<sup>1)</sup>.

Die Construction dieses neuen Instrumentes erfolgte unter dem Gesichtspunkte, ein Mikroskop zu schaffen, welches alle Vorteile der modernen mineralogischen Mikroskope vereinigt und auch die Anwendung der Universal-Methode ohne Zuhilfenahme besonderer Attribute gestattet. Aus letzterem Grunde ist, wie aus der Figur 1 (S. 195) auf den ersten Blick ersichtlich, der Objecttisch *T* in zwei zueinander senkrechten Richtungen drehbar. Auch mit einer Einrichtung zur gemeinsamen Nicoldrehung in vereinfachter Form, wie sie gleichzeitig und unabhängig auch von F. E. Wright (s. diese Zeitschr. 1910, 47, 377) benutzt wurde, ist das neue Mikroskop ausgerüstet. Bei dieser Anordnung drehen sich der Polarisator und der im Tubus eingeschlossene Analysator gemeinsam, wobei der letztere auch noch in üblicher Weise aus- und eingeschaltet und außerdem für sich allein gedreht werden kann. Als Polarisator kommt, wie bei Modell Ia (s. diese Zeitschr. 1908, 44, 264—267), auch ein großes Ahrens'sches Prisma und ebenso der große Abbé'sche Beleuchtungsapparat zur Anwendung. Die Vorteile des Ahrens-Prismas in Verbindung mit dem großen Abbé'schen Beleuchtungsapparat hat Verf. bereits in dieser Zeitschrift (1908, 44, 3. Heft, 264—267; ferner 1910, 48, 3. Heft, 240—242) bei Beschreibung der neuen Mikroskope, Modell I und VIb, erläutert.

<sup>1)</sup> Im Rohbau war das Instrument schon vor zwei Jahren ausgeführt, die endgültige Fertigstellung hat sich nur verzögert, weil Herr Souza-Brandão nicht eher dazu kam, das Instrument einer gründlichen Prüfung zu unterziehen.

**Polarisator und Beleuchtungseinrichtung.** Das große Polarisator-nicol ist in bekannter Weise in eine Röhre gefaßt, welche herausziehbar ist, sodaß man auch ohne Polarisator arbeiten kann. Der Polarisator kann in Gemeinschaft mit dem gesamten Beleuchtungsapparat durch Zahn und Trieb in üblicher Weise gehoben und gesenkt werden. An Condensoren sind dem Instrument beigegeben:

- 1) ein großer zweiteiliger Abbé'scher Beleuchtungsapparat I von 1,2 num. Apertur, von welchem die obere überhalbkugelförmige Linse mit dem Objecttisch verbunden ist;
- 2) ein großer dreiteiliger Abbé'scher Beleuchtungsapparat II von 1,4 num. Apertur, welcher speciell in Verbindung mit Immersions-objectiven von hoher num. Apertur zur Beobachtung und Messung der Interferenzbilder besonders weitaxiger Mineralien dient;
- 3) eine Condensorlinse III (Halbkugel) mit einem Radius von 7,5 mm, wie eine solche den verschiedenen Klein'schen Drehapparaten beigegeben wird und zur Beobachtung von Interferenzfiguren bei großem Objectabstand dient. Diese Linse III wird in Verbindung mit einer gleichartigen Objectivlinse gebraucht.

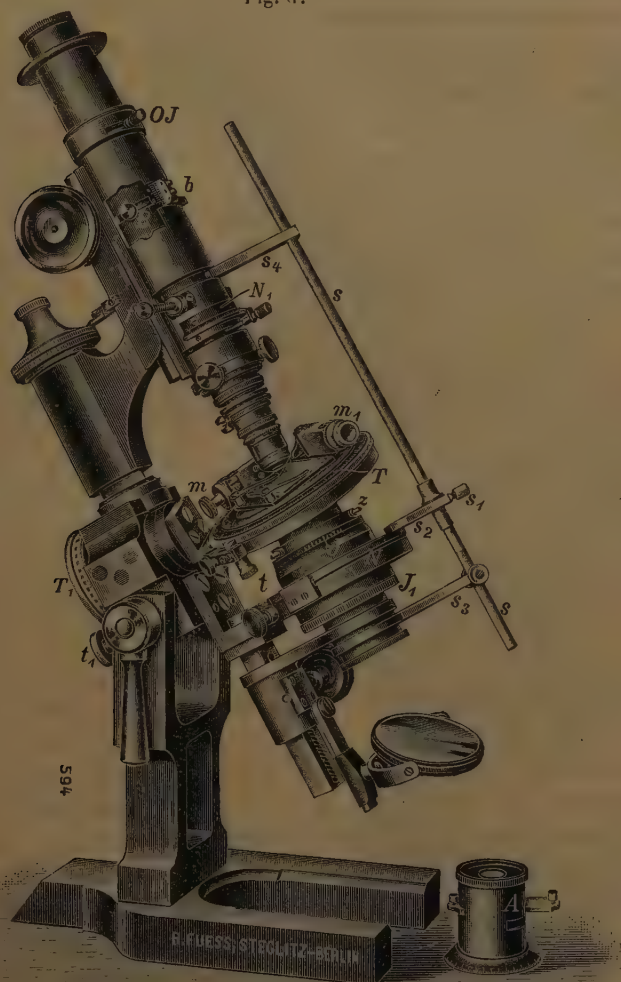
Die Condensoren werden nicht aufgeschraubt, sondern der bequemeren Auswechselung wegen auf einen Rohransatz gesteckt, welcher durch die drei kleinen Schrauben  $\alpha$  und einem passenden Vierkantschlüssel genau centriert werden kann. Unter den Condensoren befindet sich eine Irisblende, deren jeweilige Öffnung in Millimetern an einer bei  $J$  befindlichen Teilung abgelesen werden kann. Die Drehung der Irisblende erfolgt durch den geränderten Rand  $J_1$ . Eine Vorrichtung zur Aus- und Einschaltung einer Linse für convergentes Licht besitzt dieses Mikroskop nicht; dieselbe ist hierbei ebenso entbehrlich wie bei den Modellen Ia und VIb, denn für die Beobachtung im sogenannten parallelen polarisiertem Licht genügt es, bei Benutzung der schwächsten Objective entweder den Condensor ein wenig zu senken oder durch Einschnüren der Irisblende die Apertur entsprechend zu verringern.

**Objecttisch.** Derselbe ist in  $\frac{1}{4}$  Grade geteilt und bestreicht zwei Nonien, welche  $5'$  angeben. Die Drehung dieses Tisches  $T$  kann wie bei allen größeren Fuess'schen Mikroskopen freihändig und durch das einschaltbare Triebwerk  $t$  erfolgen. Die zweite, zur ersten senkrecht stehende Drehbewegung (Neigen des Tisches) geschieht mit Hilfe der Triebsschraube  $t_1$ , welche in den gezahnten Rand des Teilkreises  $T_1$  eingreift; auch dieser Kreis besitzt Gradteilung mit Fünfminuten-Ablesung. Die Öffnung des Tisches  $T$  ist besonders auf der unteren Seite so groß (ca. 6 cm) wie nur möglich gehalten, sodaß der Tisch  $T$  nach jeder Seite um ungefähr 60 Grad im Maximum geneigt werden kann.



Auf dem Tisch *T* ist durch eine Schraube abnehmbar befestigt ein **Kreuzschlittentisch**. Die beiden Mikrometerschrauben *m* und *m*<sub>1</sub> haben eine Steigung von 0,5 mm, deren volle Umdrehungen an zwei Längsscalen abgelesen werden können; außerdem besitzt jede Schraube eine in 50 Teile

Fig. 4.



geteilte Trommel, sodaß durch die Bewegung beider Schrauben das  $\frac{1}{100}$  mm noch gemessen werden kann. Der Kreuzschlittentisch ist speciell für das Gießenere Objectträgerformat  $28 \times 48$  mm eingerichtet. In den Fällen, in denen der Kreuzschlittentisch nicht benutzt werden soll, können in die

sehr weite Öffnung des Drehtisches  $T$  von unten eingesteckt werden 1) eine ebene Tischplatte mit einer Öffnung von ca. 25 mm, welche hauptsächlich mit dem dreiteiligen Abbé'schen Condensor II und der Condensorlinse III gebraucht wird; 2) eine Tischplatte, in welche die obere Linse des zweiteiligen Abbé'schen Condensors gefaßt ist. Diese Tischplatte wird man für die meisten Arbeiten anzuwenden haben.

**Tubus.** An der groben Einstellung für den Tubus befindet sich eine 70 mm lange in Millimeter geteilte Scala, die einen Nonius bestreicht, welcher das  $\frac{1}{10}$  mm angibt. Der im Tubus befindliche ausschaltbare **Analysator** kann für sich allein noch um 135 Grad gedreht und die jeweilige Stellung an dem Gradbogen  $N_1$  abgelesen werden; außerdem werden die Hauptstellungen  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  und  $90^\circ$  des Analysators durch eine Schnappfeder markiert. Als Hauptstellung ist hier diejenige bezeichnet, in welcher der Dreharm genau vorn steht und sein Index mit dem 0-Punkt des Gradbogens  $N_1$  coincidirt; rechts vom Nullpunkt liegt dann ein Bogenstück von  $90^\circ$  und links ein solches von etwas über  $45^\circ$ . Die Aus- und Einschaltung des Analysators, welche mit Hilfe des federnden Stiftes  $f$  geschieht, kann nur erfolgen, wenn sich die Vorrichtung zur gemeinsamen Nicoldrehung, die weiter unten erläutert ist, in ihrer Normalstellung (Stange  $s$  vorn) befindet.

Unter dem Ocular befindet sich bei  $OJ$  eine Irisblende. An Bertrand'schen Hilfslinien, die bei  $B$  aus- und einschaltbar eingesetzt werden, sind dem Mikroskop folgende beigegeben:

- 1) eine Bertrandlinse Nr. 2 zum Gebrauch mit dem Objectiv Nr. 7;
- 2) eine Bertrandlinse Nr. 4 zum Gebrauch mit dem Czapski-Ocular Nr. 4;
- 3) eine Bertrandlinse Nr. 0 zum Gebrauch mit einem Specialobjectiv Nr. 0,

in dessen hinterer Bildebene sich eine Mikrometerscala befindet; des ferneren ist die Hilfslinse Nr. 0 bestimmt für ein aus einer einzigen Linse bestehendes Axenbilderobjectiv für großen Objectabstand. Dieses Objectiv wird in Gemeinschaft mit dem auf S. 194 erwähnten Condensor III gebraucht.

Für die Beobachtung eines Objectes in der Irisblende  $OJ$  durch die Bertrandlinse Nr. 2 dient eine **Negativlinse**, welche in eine über den Ocularteller zu stülpende Fassung gesetzt wird und in dieser Fassung innerhalb der erforderlichen Grenzen behufs Scharfeinstellung verschoben werden kann.

Die Röhre, welche die Bertrandlinse enthält, ist leicht verschiebbar und mit einer Millimeterscala versehen, deren Nonius  $b$  das  $\frac{1}{10}$  mm abzulesen erlaubt.

Außer dem sogenannten Innen-Analysator wird dem Mikroskop noch ein zweiter über dem Ocular aufsetzbarer Analysator  $A$ , welcher auch ausschaltbar ist, beigegeben.

**Nicoldrehung.** Die Drehung erfolgt durch die Stange  $s$ , bzw. durch das Knöpfchen  $s_1$ . Dieselbe ( $s$ ) ist durch den Halter  $s_2$  mit dem Teilkreis  $N$  fest verbunden. Sowohl an der Drehhülse des Polarisators als auch derjenigen des im Tubus eingeschlossenen Analysators ist je ein Mitnehmerarm  $s_3$  und  $s_4$  angebracht, deren äußere Enden gabelförmig die Stange  $s$  umschließen. Eingeteilt ist der Kreis  $N$  für die Ablesung der Nicoldrehungen in Grade; zwei sich gegenüberliegende Nonien geben  $5'$  an. Mit dieser Drehvorrichtung können Drehungen im Werte von  $180^\circ$  ausgeführt werden.

Die Ausschaltung des Analysatornicols mit Hilfe des federnden Stiftes  $f$  kann nur dann erfolgen, wenn die Stange  $s$  vorn, also im Hauptschnitt des Mikroskopes, steht; in dieser Stellung empfiehlt sich auch die alleinige Drehung des Analysators. An der Drehung der beiden Nicols nimmt das Condensorsystem keinen Anteil, sondern es drehen sich nur die beiden Nicols allein.

#### Vertical - Illuminator.

Für die Beleuchtung undurchsichtiger Objecte kann an Stelle des herausnehmbaren Tubus-Analysators eine unter  $45^\circ$  geneigte dünne planparallele Glasplatte in geeigneter Fassung in den Tubus eingeschoben werden. Diese Vorrichtung kann auch als Gauß'scher Spiegel zur Justierung von Objecten, die nach der Universalmethode untersucht werden, gebraucht werden.

Fig. 2.



## II. Neues Mikroskop Modell IIa nach F. E. Wright<sup>1)</sup> (Fig. 2).

Dieses Modell stellt eine vollkommenere, wohl für alle petrographischen und krystalloptischen Arbeiten ausreichende Ausführungsform des vom Verf. in dieser Zeitschr. 1910, 47, 377 beschriebenen einfacheren Mikroskopes dar. Von den bisher gebräuchlichen Modellen unterscheidet sich dieses Modell IIa in vorteilhafter Weise auch dadurch, daß ebenso wie bei dem neuen Ia, VIb und dem vorbeschriebenen Modell Ib ein großes Ahrensches Prisma, ein großer Abbé'scher Beleuchtungsapparat von 1,2 num. Apertur und eine vereinfachte gemeinsame Nicoldrehung (Drehungswert  $180^\circ$ ) benutzt werden.

Diese hier zur Anwendung gelangte gemeinsame Nicoldrehung unterscheidet sich von der vorbeschriebenen dadurch, daß für die Ablesung der Winkelwerte dieser gemeinsamen Nicoldrehung gleichzeitig auch die Teilung des Drehtisches  $T$  benutzt wird.

Die Ablesung geschieht durch den an der Stange  $s$  befestigten Index  $s_2$ . Der Abbé'sche Condensor nimmt an den Nicoldrehungen nicht teil.

Damit der Analysator  $A$  auch allein gedreht werden kann, ist ein Teil des Mitnehmerarmes  $s_4$  hochklappbar. Auf dem festen Teile von  $s_2$  ist der Index für die Ablesung bei der alleinigen Drehung des Analysators angebracht.

Zwischen dem Polarisator  $P$  und dem Abbé'schen Beleuchtungsapparat befindet sich eine Irisblende, die durch den Griffhebel  $J$  betätigt wird; die jeweilige Öffnung der Irisblende kann auch an einer Scala in Millimetern abgelesen werden.

Auf Wunsch wird dasselbe Mikroskop auch mit einem kleineren Polarisator Nicol in der üblichen Größe geliefert; als Condensor dient dann auch ein entsprechend kleinerer, welcher in bekannter Weise zum Aus- und Einschalten beim Übergang vom parallelen zum convergenten polarisierten Lichte eingerichtet ist.

---

<sup>1)</sup> Vergl. auch F. E. Wright, American Journal of Science 1910, 29, 407—426.



## XII. Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

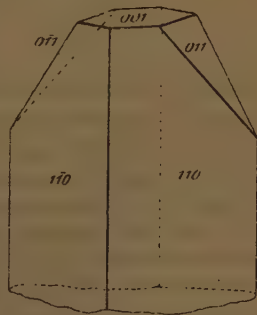
### 1. V. Dürrfeld (in Straßburg i./Els.): Über Weißnickelkies von Riechelsdorf.

Breithaupt<sup>1)</sup> bestimmte die Dichte des Riechelsdorfer Weißnickelkies zu 7,099; bei der qualitativen Prüfung fand er ihn wismuthaltig. Groth<sup>2)</sup> erwähnt faserige, derbe Massen von dem gleichen Fundort, die Prof. Bücking im Jahre 1876 der Sammlung des Mineralogischen Instituts der Universität überwiesen hatte. Außer diesen Stufen hatte Prof. Bücking im Jahre 1873 in Riechelsdorf noch mehrere Stufen gesammelt, an denen stellenweise deutliche Krystalle zu erkennen sind. An diesen Stücken hatte Linck auf Veranlassung von Prof. Bücking das spec. Gewicht zu 7,14 bestimmt; die krystallographische Bearbeitung überließ er mir.

Der Riechelsdorfer Weißnickelkies besitzt bei dichter bis stengeliger Structur auf frischem Bruche eine zinnweiße Farbe. An der Oberfläche bemerkt man einen grünlichen Anflug von Nickelblüte, ab und zu auch einen rötlichen von Kobaltblüte. An zwei Stufen sitzen winzige Krystalle von Pharmakolith; häufiger sind kleine Kalkspatskalenoëder {201} aufgewachsen.

Auf Sprüngen und Klüften des dichten Weißnickelkieses sind deutliche Krystalle bis zu 0,5 mm Größe vorhanden. Sie zeigen ein rhombisches Prisma {110} in Combination mit einem Brachydoma {011} und der Basis {001} (vergl. nebenstehende Figur). An einem von der Stufe losgelösten Krystall fand sich auch noch, gegenüber den anderen Formen zurücktretend, ein Makrodoma {101}.

Der Winkel des Brachydomas zur Basis ließ sich verhältnismäßig gut messen, da beide Flächen glänzend erscheinen und deutliche Reflexe liefern; es war:  $\angle [(001) : (011)] = 49^\circ 17\frac{1}{2}'$ . Nach der Basis zu ist das Brachydoma feingestreift parallel der Combinationskante mit der Basis und im Sinne der Brachydomenzone gekrümmt infolge Alternation mit flacheren Domen. Weniger gut war der Prismenwinkel meßbar, da die Prismenflächen stets um die Horizontale etwas gekrümmt sind. Es wurde daher dieser Winkel auch noch an günstig sitzenden Krystallen auf der Stufe gemessen; die erhaltenen Werte schwanken zwischen  $67^\circ$  und  $69^\circ 36'$ ,



1) Pogg. Ann. 1845, 64, 184.

2) Min.-Samml. Univ. Straßburg 1878, 45.

im Mittel ergibt sich  $68^{\circ}25'$ . Aus den erhaltenen Winkelwerten berechnet sich das Axenverhältnis:

$$a:b:c = 0,6798 : 1 : 1,16224.$$

Damit reiht sich der Weißnickelkies ziemlich gut der Markasit-Arsenkiesgruppe ein.

Für das Makrodroma ergab eine Schimmermessung als Neigung zur Basis den Winkel  $60^{\circ}25'$ ; für {101} berechnet sich nach obigem Axenverhältnis  $59^{\circ}40\frac{1}{2}'$ .

## 2. V. Dürrfeld (in Straßburg i/Els.): Über einen offretitähnlichen Zeolith in Drusen eines Feldspatbasaltes von den Palau-Inseln (Carollinen).

Im 47. Bande dieser Zeitschrift (S. 373) habe ich Aragonitkrystalle aus Drusen eines Basaltes von den Palau-Inseln beschrieben. Neben dem Aragonit habe ich nachträglich in den Höhlungen, direct auf der Drusenwand aufsitzend, kleine, farblose bis weiße, selten bis 1 mm große, hexagonale Täfelchen eines Minerals gefunden, das in seinen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit dem von Gonnard<sup>1)</sup> aus den Drusen des Basaltes des Mont Simiouse beschriebenen Offretit hat.

Die Krystalle sind zu unregelmäßigen Gruppen und kugeligen Aggregaten verwachsen. Wie schon oben erwähnt wurde, bleibt ihre Größe meist unter 1 mm, in der Regel sind sie 0,5 mm groß; ihre Dicke beträgt kaum 0,2 mm.



Die Prismenflächen sind stark vertical gestreift, die Basis ist nach der Mitte zu gewöhnlich etwas eingesenkt und von Linien durchzogen, die im allgemeinen radial verlaufen; doch finden sich auch solche, die mehr der äußeren Umrandung des Krystalls folgen (vergl. nebenstehende Figur). Eine Spaltung ließ sich bei der geringen Größe nicht mit Sicherheit feststellen; die Krystalle erscheinen ziemlich spröde. Von einer Bestimmung der Dichte mußte abgesehen werden, da sämtliche Krystalle noch mit winzig kleinen Knöllchen eines grünlichen, delessitähnlichen Minerals bedeckt sind, das sich nicht vollständig entfernen läßt.

Zwischen gekreuzten Nicols erscheinen die mit der Basis aufliegenden Kryställchen dunkel. Ein deutliches Axenbild habe ich nicht erhalten können.

Im Kölbchen erhitzt geben die Krystalle Wasser ab. Durch kalte wie warme Säuren wird auch das Pulver nur schwer angegriffen. Ungefähr 0,1 g wurden von den oben erwähnten Beimengungen gereinigt, — vollständig ließ sich das wegen der geringen Größe der Substanzen nicht erreichen —, gepulvert und mit Natriumcarbonat aufgeschlossen; eine quantitative Bestimmung der Kieselsäure ergab 54,60 %; außerdem wurde mikrochemisch Thonerde, Kalk und Kali nachgewiesen, aber kein Natron.

<sup>1)</sup> Bull. soc. min. Paris 1890, 13, 70; 1891, 14, 58. Compt. rend. 1890, 111, 1002. Ref. diese Zeitschr. 1893, 21, 265.

### XIII. Auszüge.

1. E. Baschieri (in Pisa): Neuer Beitrag zum Studium der chemischen Constitution der Zeolithe (Atti della Società Toscana di Scienze Natur. in Pisa, Memorie 1908, 24, Sep.).

Der Verf. hat seine Versuche über die aus den Zeolithen nach der Methode Tschermak's darstellbaren Kieselsäuren fortgesetzt (siehe diese Zeitschr. 46, 479).

Heulandit vom Teigarhorn (Island). Durch Einwirkung von mäßig concentrirter Salzsäure bei  $55^{\circ}$ — $60^{\circ}$  auf den Heulandit jenes Vorkommens, dessen Zusammensetzung  $SiO_2$  58,99,  $Al_2O_3$  15,26,  $CaO$  6,80,  $MgO$  0,08,  $Na_2O$  2,03,  $K_2O$  1,15,  $H_2O$  15,72; Summe = 100,03 war, erhielt Verf. eine „Säure“, welche beim Umwandlungspunkte 19,34  $H_2O$  enthielt und daher mit der Heulanditsäure  $H_{10}Si_6O_{17}$  von Frau S. Hillebrand identisch war.

Desmin vom Teigarhorn (Island). Die chemische Zusammensetzung des untersuchten Materials ist:  $SiO_2$  58,56,  $Al_2O_3$  16,72,  $CaO$  6,42,  $Na_2O$  0,98,  $K_2O$  0,30,  $H_2O$  17,89; Summe = 100,87. Die in drei Versuchen unter denselben Bedingungen wie beim Heulandit erhaltenen Kieselsäuren hatten beim Umwandlungspunkte einen Wassergehalt von 21,05, 20,93, 20,16%. Daher nimmt Verf. die Formel  $H_{10}Si_6O_{17}$  an. Das spec. Gewicht der Säure bei  $14,2^{\circ}$  ist 1,954.

Analcim von der Seiser-Alp. Chemische Zusammensetzung des untersuchten Materials:  $SiO_2$  56,49,  $Al_2O_3$  21,89,  $CaO$  0,56,  $Na_2O$  11,39,  $K_2O$  0,53,  $H_2O$  8,73; Summe = 99,59. Das Mineral wurde bei Zimmertemperatur (einmal in der Wärme) mit concentrirter Salzsäure in einer Woche zersetzt; die erhaltene Säure war pulverig; der Wassergehalt beim Umwandlungspunkte war 21,31, 22,43, 21,60% (in verschiedenen Versuchen). Das spec. Gewicht bei  $14^{\circ}$  ist 1,841. Der Verf. identificiert seine Säure mit der Leucitsäure Tschermak's  $H_4Si_2O_6$ .

Apophyllit von der Seiser-Alp. Die chemische Analyse ergab:  $SiO_2$  52,39,  $CaO$  24,90,  $Na_2O$  4,09,  $K_2O$  4,90,  $H_2O$  16,22; Summe = 99,50. Das Mineral wurde mit Salzsäure bei Zimmertemperatur und in der Wärme zersetzt; die erhaltene Kieselsäure war flockig. Der Wassergehalt beim Umwandlungspunkte ist 12,39, resp. 12,69%; das spec. Gewicht bei  $14,2^{\circ}$  2,016. Der Verf. identificiert seine Säure mit der Datolithsäure  $H_2Si_2O_5$ .

Der Verf. discutiert auf Grund der Zusammensetzung der entsprechenden Kieselsäuren die chemische Constitution der Zeolithe und kommt zum Schluß,

daß diese Mineralien in vier Gruppen zu teilen sind. Zur ersten Gruppe gehören die Zeolithe, welche nur Constitutionswasser enthalten; es sind Natrolith, Laumontit, Skolezit. Die zweite Gruppe besteht aus Heulandit und Stilbit, welche eine kleine Menge Constitutionswasser besitzen. Zur dritten Gruppe gehört der Analcim, für welchen die »Kieselsäure« nicht erlaubt, zu bestimmen, ob das Wasser auch zum Teil an der Constitution teilnimmt. Endlich bildet der Apophyllit, welcher nur Krystallwasser enthalten soll, die vierte Gruppe.

Es ist kaum nötig, zu bemerken, daß diese Erwägungen, welche nur eine Folge des Glaubens des Verfs. an die volle Richtigkeit der Tschermak'schen Methode sind, im vollsten Widerspruch mit den Resultaten stehen, welche Mineralogen und Chemiker aus sehr gründlichen und langjährigen Versuchen über die Entwässerung der Zeolithe und vieler anderen natürlichen und künstlichen Verbindungen gewonnen haben. Sehr merkwürdig ist, daß der Verf. keine Aufmerksamkeit auf die Versuche von Clarke und Steiger (diese Zeitschr. 36, 65) gelegt hat, welche unzweideutig bewiesen haben, daß Natrolith und Skolezit Constitutionswasser nicht enthalten. Was ferner die wahre Existenz der verschiedenen, vom Verf. angenommenen Säuren betrifft, ist es nicht nutzlos, zu bemerken, daß die Säure des Desmins mit dem größten Wassergehalte von 21,05% zur »Heulanditsäure«  $H_{10}Si_6O_{17}$ , die Kieselsäure des Analcims dagegen mit der kleinsten Wassermenge von 21,31% zur Metakieselsäure  $H_2SiO_3$  (oder zur Leucitsäure  $H_4Si_2O_6$ ) zurückgeführt wird. Wie man ernstlich in solchen Fällen zwei ganz verschiedene Säuren annehmen kann, bleibt mir wenig verständlich; noch weniger aber, daß man auf so schwachen Boden weitgehende Ansichten über die Rolle des Wassers in den Zeolithen bauen kann.

Ref.: F. Zambonini.

**2. E. Manasse (in Siena): Melanterit und Fibroferrit aus der Grube der Cetine (Siena)** (Processi verbali della Società Toscana di Scienze Natur. in Pisa 1908, 17, 54—56).

In der Antimongrube der Cetine bei Rosia (Provinz Siena) hat Verf. sehr frischen Melanterit gefunden, welcher eine ziemlich dichte, krystallinische, meergrüne Kruste um derben Markasit bildet. Die chemische Analyse des Melanterits gab folgende Resultate:  $FeO$  26,92,  $MgO$  Spur,  $SO_3$  28,48,  $H_2O$  (Diff.) 44,90; Summe 100,00, welche mit der Formel  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  in guter Übereinstimmung sind. Der untersuchte Melanterit, welcher kein Eisenoxyd enthält, zeigt bei 100° einen Gewichtsverlust von 34,55%, welcher bei 130° und 160° zu 35,52% resp. zu 37,30% zunimmt. Obwohl das Mineral noch eine bedeutende Wassermenge enthält, ist es doch stark oxydiert; nach der Erhitzung bei 160° war das Mineralpulver nur in säurehaltigem Wasser löslich und der Eisenoxydgehalt war zu 10,35% vermindert.

In einer zweiten Melanteritprobe war dieses Mineral durch reichlichen Fibroferrit in sehr feinen, strohgelben Fasern mit Seidenglanz bedeckt. Unter dem Mikroskop lösen sich die krystallinischen Fibroferritbüschel in einem Geflecht von sehr dünnen Nadelchen auf, welche parallele Auslöschung, ziemlich starke Doppelbrechung und positive Verlängerungsrichtung besitzen. Die Analyse ergab:  $FeO$  0,37,  $Fe_2O_3$  32,07,  $SO_3$  31,92,  $H_2O$  35,24; Summe 99,60, was zur Formel  $Fe_2S_2O_9 \cdot 10H_2O$  führt. Die vom Verf. angestellten Entwässerungsversuche haben festgestellt, daß die Wasserverluste bei allmählich zunehmender Temperatur folgende sind:



bei	400°	430°	460°	490°	220°	250°	280°	310°
entwichenes Wasser	23,45	2,09	3,63	2,91	3,20	—	0,26%	—

Die vollkommene Entwässerung findet bei 280° oder vielmehr bei 220° statt. Der Verf. ist der Ansicht, daß ein einfaches Molekularverhältnis zwischen Wasser und Salz bei jeder Temperatur besteht, und daher betrachtet er das gesamte Wasser des Fibroferrits als Krystallwasser, um so mehr, als die Temperatur der völligen Entwässerung (220°) jener entspricht, welche nötig ist, um alles Wasser den Sulfaten der Melantherit- und der Epsomitreihe zu entziehen.

Nach Verf. ist daher die Fibroferritformel  $O \leftarrow \begin{matrix} Fe = [SO_4] \\ Fe = [SO_4] \end{matrix} \cdot 10H_2O$  zu schreiben.

Bis 340° verliert der Fibroferrit höchstens Spuren von  $SO_3$ ; bei fortschreitender Entwässerung wird die Farbe des Minerals immer dunkler; bei 400° wird sie tiefer gelb, bei 430° und bis 490° ist sie orangegelb, bei höherer Temperatur braungelb und oberhalb 300° braunrot.

Die untersuchten Mineralien Melantherit und Fibroferrit, wie auch der Markasit waren bis jetzt von der Grube der Cetine nicht erwähnt worden; der Fibroferrit ist selbst für Italien neu. Der Melantherit hat sich offenbar auf Kosten des Markasits durch Oxydation und Wasseraufnahme gebildet, und durch denselben Proceß entstand später aus dem Melantherit der Fibroferrit.

Ref.: F. Zambonini.

**3. G. Panebianco (in Padua): Vereinfachung der Gleichungen der Cosinus der Krystallwinkel, um dieselben mit den Gauß'schen Logarithmen aufzulösen** (Rivista di miner. e cristallogr. italiana 1908, 34, 1—17).

Um den Winkel zwischen zwei Flächen mit den Indices  $(h_1 k_1 l_1)$  und  $(h_2 k_2 l_2)$  zu berechnen, gibt Verf. folgende Formel:

$$\cos \Theta = \frac{N_{12}}{\sqrt{R_{11}} \sqrt{R_{22}}},$$

$$\text{wo } N_{12} = \left( \frac{\sin \alpha}{a} \sec X_{12} \right)^2 h_1 h_2 + \left( \frac{\sin \beta}{b} \sec Y_{12} \right)^2 k_1 k_2 + \left( \frac{\sin \gamma}{c} \sec Z_{12} \right)^2 l_1 l_2$$

$$\text{und } R_{11} = \left( \frac{\sin \alpha}{a} \sec X_{11} \right)^2 h_1^2 + \left( \frac{\sin \beta}{b} \sec Y_{11} \right)^2 k_1^2 + \left( \frac{\sin \gamma}{c} \sec Z_{11} \right)^2 l_1^2.$$

Man erhält  $R_{22}$ , wenn man in der Gleichung von  $R_{11}$  den Index 2 statt 1 setzt.

Was  $X_{12}$ ,  $Y_{12}$  und  $Z_{12}$  betrifft, so hat man

$$\operatorname{tg}^2 X_{12} = \frac{F_{ab}}{k_1 k_2} \begin{vmatrix} k_1 & -h_1 \\ k_2 & h_2 \end{vmatrix}, \quad \operatorname{tg}^2 Y_{12} = \frac{F_{bc}}{h_1 h_2} \begin{vmatrix} h_1 & -l_1 \\ h_2 & l_2 \end{vmatrix},$$

$$\operatorname{tg}^2 Z_{12} = \frac{F_{ca}}{l_1 l_2} \begin{vmatrix} l_1 & -k_1 \\ l_2 & k_2 \end{vmatrix},$$

$$\text{wo } F_{ab} = \frac{\sin \beta}{b} \cos \gamma, \quad F_{bc} = \frac{\sin \gamma}{c} \cos \alpha, \quad F_{ca} = \frac{\sin \alpha}{a} \cos \beta.$$

Nach Verf. sind diese Gleichungen mnemonischer als die Glieder der bekannten, allgemeinen Formel, welche gewöhnlich benutzt wird; sie sind auch für die Rechnungen passender, besonders wenn man die Gauß'schen Logarithmen anwendet. Der Verf. liefert auch einige Beispiele von Winkelberechnungen mit seiner Formel, und bestimmt die Genauigkeit, welche zu erreichen ist.

Ref.: F. Zambonini.

**4. E. Billows (in Padua): Allgemeine Darstellung der Krystallzwillinge** (Rivista di miner. e cristallografia italiana 1908, 34, 17—24).

Ist das Axenkreuz einer triklinen Substanz gegeben und die Zwillingssaxe  $[UVW]$  bekannt, so projiziert Verf. diese Axe und berechnet die Länge  $s$  der Diagonale des Parallelepipeds, welches die gesuchte Richtung gibt. Diese Länge wird durch die Formel

$$s = \sqrt{a^2 U^2 + b^2 V^2 + c^2 W^2 + 2 \begin{cases} bc VW \cos(yx) \\ ca WU \cos(xz) \\ ab UV \cos(xy) \end{cases}}$$

gegeben;  $(yx)$ ,  $(xz)$  und  $(xy)$  bedeuten die ebenen Winkel der kristallographischen Axen,  $a$ ,  $b$  und  $c$  das Axenverhältnis. Dann berechnet Verf. die Indices  $HKL$  der zur gegebenen Zwillingssaxe senkrechten Ebene, und endlich die auf die oben genannte Diagonale bezogene Länge, welche zwischen dem Ursprung der Axen und dem Fuß der zur Ebene  $HKL$  senkrechten Gerade läuft. Diese Länge  $p$  wird durch die complicierte Formel

$$p = \frac{\sqrt{1 + 2 \cos(yx) \cos(xz) \cos(xy) - [\cos^2(yx) + \cos^2(xz) + \cos^2(xy)]}}{\sqrt{\frac{H^2}{a^2} \sin^2(yx) + \frac{K^2}{b^2} \sin^2(xz) + \frac{L^2}{c^2} \sin^2(xy) + 2 \begin{cases} \frac{KL}{bc} N_{xy} \\ \frac{HL}{ac} N_{xz} \\ \frac{HK}{ab} N_{yz} \end{cases}}},$$

$$\text{wo} \quad \begin{aligned} N_{xy} &= -\sin(xy) \sin(xz) \cos \gamma, \\ N_{xz} &= -\sin(xy) \sin(xy) \cos \beta, \\ N_{yz} &= -\sin(xz) \sin(xy) \cos \alpha. \end{aligned}$$

$\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  bedeuten die Normalenwinkel zwischen den drei Grundpinakoiden. Die Länge  $s$  wird in der Projection auf das Verhältnis  $s:p$  reducirt und dann ist das Weitere bekannt.

Ist dagegen die Zwillingsebene  $HKL$  gegeben, so berechnet Verf. nach den Formeln Panebianco's (siehe das folgende Referat) die Coordinaten irgend eines Punktes der zu jener Ebene senkrechten Gerade; so kommt man zum vorigen Fall zurück.

Verf. illustriert seine Methode durch Beispiele von Albit-, Orthoklas-, Staurolith-, Apatit-, Calcitwillingen.

Ref.: F. Zambonini.

**5. R. Panebianco (in Padua): Die Senkrechte zu einer Fläche** (Ebenda 1908, 34, 25—28).

Der Verf. hat gezeigt (diese Zeitschr. 30, 197), daß das Verhältnis der Parameter einer zur Kante  $[uvw]$  senkrechten Ebene durch die Gleichung:

$$\frac{a}{h} : \frac{b}{k} : \frac{c}{l} = \frac{1}{au + \gamma bv + \beta cw} : \frac{1}{\gamma au + bv + \alpha cw} : \frac{1}{\beta au + \alpha b + cw}$$

gegeben ist;  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  bedeuten die normalen Winkel zwischen den drei Grundpinakoiden. Weil es häufig von Nutzen ist, die Indices der zur Fläche  $(hkl)$  senkrechten Geraden zu kennen, so hat Verf. die obige Gleichung in die folgende umgewandelt:

$$\begin{aligned} au : bv : cw &= hbc \sin^2(yz) + akc N_\gamma & + abl N_\gamma : \\ &: hbc N_\gamma & + akc \sin^2(xz) + abl N_\alpha : \\ &: hbc N_\beta & + akc N_\alpha + abl \sin^2(xy). \end{aligned}$$

In dieser Gleichung bedeuten:

$$N_\gamma = \cos \gamma \sin(yz) \sin(xz),$$

$$N_\beta = \cos \beta \sin(xy) \sin(yz),$$

$$N_\alpha = \cos \alpha \sin(xz) \sin(yx).$$

$(yz)$ ,  $(xz)$  und  $(xy)$  sind die ebenen Winkel der krystallographischen Axen.

Verf. gibt an, wie diese allgemeine Formel, welche für das triklone System gilt, sich in den übrigen Krystallsystemen vereinfacht.

Ref.: F. Zambonini.

**6. R. Panebianco** (in Padua): Äquivalenzparameter (Rivista di min. e cristallogr. italiana 1908, 34, 33—39).

**Derselbe:** Noch einmal über die Äquivalenzparameter oder über die geistreiche Theorie von Barlow und Pope (Ebenda 1908, 35, 65—71).

Der Verf., welcher die Einführung der topischen Axen in der Krystallographie als wertlos betrachtet, bestreitet auch die Wichtigkeit der neuen Valenztheorie von Barlow und Pope. Ferner zeigt er, daß zahlreiche Fehler die Sicherheit der Resultate jener Forscher in den einzelnen Fällen entstellen, und bemerkt noch, daß die Übereinstimmung der Krystallformen einiger Verbindungen nicht eine Folge der Valenztheorie ist, sondern einfach der künstlichen Berechnungen, welchen die ursprünglichen Axenverhältnisse jener Substanzen unterworfen wurden. Die neuen Axenverhältnisse, welche die Herren Barlow und Pope berechnet haben, liefern manchmal für die wichtigsten Formen complizierte Symbole, sodaß sie in Widerspruch mit dem Haüy'schen Gesetze stehen, und bisweilen werden sie selbst irrational.

Der Verf. zeigt ferner, daß zahlreiche Fehler sich auch in der Abhandlung Jaeger's (diese Zeitschr. 44, 64) über diesen Gegenstand eingeschlichen haben.

Ref.: F. Zambonini.

**7. Derselbe:** Directe und inverse Formen des rhomboëdrischen Systems (Ebenda 40—46).

Es sei die Basis  $(111)$  die Zeichnungsebene, die Gerade  $OA$  die Projection der Ebene  $(0\bar{1}1)$ , welche die Axe  $[100]$  enthält, die Gerade  $OA_1$  jene der Ebene  $[\bar{1}10]$ , welche die Axe  $[001]$  enthält. Ist nun die Kante  $AB$  die Intersection eines Skalenöders  $(hkl)$  mit der Basis, so hat man  $OA < OB$ , wenn das Skalenöder direct,  $OA > OB$ , wenn es invers ist. Aus den Coordinaten der

Punkte  $A$  und  $B$  berechnet Verf. die Größe von  $OA$  und  $OB$  ( $O$  ist der Ursprung der Axen), und findet

$$OA = \frac{1}{2h - k - l} \sqrt{6(1 - \cos \varrho)},$$

$$OB = \frac{1}{h + k - 2l} \sqrt{6(1 - \cos \varrho)}.$$

Wenn das Skalenoëder direct ist, so muß  $OA < OB$  sein, und daher hat man  $2h - k - l > h + k - 2l$  und daher  $h + k + l > 3k$ . Ist das Skalenoëder invers, so hat man  $h + k + l < 3k$ . Ist  $OA = OB$ , so handelt es sich um eine hexagonale Bipyramide und daher ist  $h + k + l = 3k$ .

Wenn eine inverse Form  $\{h_1 k_1 l_1\}$  die der directen Form  $\{h k l\}$  entsprechende ist, und ist  $AB$  die Intersection der Fläche  $(h k l)$  mit der Basis und  $A_1 B_1$  jene der Fläche  $(h_1 k_1 l_1)$  ebenfalls mit der Basis, so muß

$$OA = OA_1 \quad \text{und} \quad OB = OB_1$$

sein. Der Verf. berechnet die Längen  $OA_1$  und  $OB_1$  und aus der Gleichung  $\frac{OB}{OA} = \frac{OB_1}{OA_1}$  erhält er durch Substitution zu  $OB$ ,  $OA$ ,  $OB_1$ ,  $OA_1$  ihrer Werte

$$(\alpha) \quad \frac{2h - k - l}{h - l} = \frac{h_1 + k_1 - 2l_1}{h_1 - l_1}.$$

Aus den Symbolen der Kanten  $[h k l : 1\bar{2}1]$  und  $[h_1 k_1 l_1 : 1\bar{2}1]$  findet Verf. die Gleichungen

$$(\beta) \quad \begin{cases} \frac{k + l}{h - l} = \frac{k_1 + 2l_1}{h_1 - l_1}, \\ \frac{2h + k}{h - l} = \frac{2h_1 + k_1}{h_1 - l_1}. \end{cases}$$

Aus den Gleichungen  $(\alpha)$  und  $(\beta)$  läßt Verf. die bekannten Beziehungen folgen, welche zwischen den Indices einer directen und der entsprechenden inversen Form bestehen.

Ref.: F. Zambonini.

**8. E. Billows** (in Padua): **Kieselzinkerz von Ghergur (Algerien)** (Rivista di miner. e cristallogr. italiana 1908, 34, 47—66).

Das untersuchte Kieselzinkerz kommt zusammen mit Calcitkrystallen in einem zerbrechlichen, weichen Kalk vor, welcher mit einem roten, ockerigen Material gemengt ist. Das Kieselzinkerz bildet Adern und gute Krystalle; die letzten bekleiden die Drusenwände. Sie können sehr klein sein, aber auch 5 cm in der Richtung der  $c$ -Axe erreichen. Die Krystalle der kleinen Drusen sind farblos, jene der großen Drusen dagegen braunrot gefärbt. Selten handelt es sich um einzelne Individuen, meist bestehen die Krystalle aus zahlreichen Individuen, welche symmetrisch links und rechts eines Hauptindividuums verwachsen sind. Die Krystalle sind immer mit dem antilogen Pol aufgewachsen. Aus den an 44 Krystallen gemessenen  $\varrho$ - und  $\varphi$ -Winkeln berechnet Verf. bei Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate das Axenverhältnis  $a:b:c = 0,78897:1:0,48689$ . Die beobachteten Formen sind:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $e\{011\}$ ,  $s\{101\}$ ,  $i\{031\}$ ,  $t\{301\}$ , welche schon bekannt sind;  $T\{502\}$ ,  $S\{504\}$  neu für das Mineral, und zahlreiche Vicinalen, nämlich  $\chi\{160\}$ ,  $\nu_1\{490\}$ ,  $\nu_2\{470\}$ ,  $\varrho\{790\}$ ,



$\zeta\{720\}$ ,  $\xi\{730\}$ ,  $\varepsilon_1\{0.25.24\}$ ,  $\varepsilon_2\{089\}$ ,  $\varepsilon_3\{0.25.26\}$ ,  $\sigma\{10.0.9\}$ ,  $\mu\{53.50.1\}$ ,  $\tau_1\{17.4.5\}$ ,  $\tau_2\{22.4.8\}$ ,  $\tau_3\{16.2.5\}$ ,  $\tau_4\{38.3.13\}$ .

Die Krystalle sind immer nach  $\{010\}$  tafelförmig. Nach  $\{010\}$  herrschen  $m$ ,  $t$  und  $e$  vor;  $s$  hat immer sehr kleine Flächen.  $\{031\}$  zeigt häufig nur eine einzige Fläche. Die neuen Formen  $\{504\}$  und  $\{502\}$  wurden beide je an einem Krystall, erstere mit zwei, letztere mit nur einer Fläche beobachtet. Die Prismen  $\nu_1$ ,  $\varrho$ ,  $\nu_2$ ,  $\zeta$ ,  $\xi$ ,  $\chi$  sind alle sehr selten und immer mit nur einer einzigen, schmalen, bis sehr schmalen Fläche anwesend.  $\{100\}$  wurde nur einmal, ebenfalls mit einer Fläche gefunden. Die Vicinalformen  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\varepsilon_3$  ersetzen  $\{011\}$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$ ,  $\tau_4$   $\{301\}$ ; alle sind groß entwickelt, aber besitzen eine einzige Fläche.  $\sigma$  ersetzt häufig  $\{101\}$ ,  $\mu$  wurde einmal an der Stelle einer  $\{110\}$ -Fläche beobachtet. Alle diese Formen sind vom Verf. als beeinflusste Formen im Sinne Goldschmidt's (diese Zeitschr. 42, 596) betrachtet; sie sind eine Folge des complicierten Baues der untersuchten Krystallgruppen. Die gemessenen und die berechneten Winkel für die neuen und für die Vicinalformen sind folgende:

	$\varrho$		$\varphi$	
	Gemessen:	Berechnet:	Gemessen:	Berechnet:
$\nu_1\{490\}$	29° 34'	29° 24'	0° 0'	0° 0'
$\nu_2\{470\}$	35 23	35 55	0 0	0 0
$\varrho\{790\}$	44 30	44 35	0 0	0 0
$\zeta\{720\}$	77 20	77 18	0 0	0 0
$\xi\{730\}$	71 23	71 19	0 0	0 0
$\varepsilon_1\{0.25.24\}$	63 9	63 6	89 57	90 0
$\varepsilon_2\{089\}$	66 36	66 36	90 12	90 0
$\varepsilon_3\{0.25.26\}$	64 57	64 55	89 47	90 0
$T\{502\}$	89 22	90 0	32 45	32 57
$S\{504\}$	89 52	90 0	51 49½	52 24
$\sigma\{10.0.9\}$	89 38	90 0	55 24½	55 34
$\mu\{53.50.1\}$	53 20	53 22	1 58	1 45
$\tau_1\{17.4.5\}$	87 38	87 36	26 2	25 29
$\tau_2\{22.4.8\}$	88 12	88 14	30 31	30 30½
$\tau_3\{16.2.5\}$	84 58	84 58	26 36	26 51
$\tau_4\{38.3.13\}$	86 53	86 53	28 51	29 0

Bei Anwendung des Totalrefractometers hat Verf. für die Brechungsindices folgende Werte erhalten:  $\alpha = 1,6138$ ,  $\beta = 1,6178$ ,  $\gamma = 1,6358$ ; aus ihnen berechnet sich  $2V_a = 50^\circ 56'$ . Ein Blättchen parallel  $\{001\}$  gab in der Thoulet'schen Lösung ( $n = 1,7004$ ),  $H_a = 48^\circ 48'$ ; aus diesen Werten und  $\beta$  folgt  $2V_a = 51^\circ 28'$ .

Der Calcit, welcher den Kieselzinkerz begleitet, kommt in schlechten Krystallen vor, welche das Skalenöeder  $\{20\bar{1}\}$  zeigen. Sie sind weinrot, weil sie Hämatit in bedeutender Menge enthalten.

Ref.: F. Zambonini.

9. E. Billows (in Padua): Einige Aufgaben der geometrischen Krystallographie (Rivista di miner. e cristallogr. italiana 1908, 34, 67—74).

Der Verf. beschäftigt sich mit folgenden Aufgaben:

1. Aus den kubischen die rhomboëdrischen Axen zu construieren.
2. Ein Würfel ist gegeben; man soll ein Rhomboëder darstellen, dessen

dreizählige Axe mit einer entsprechenden Axe des Würfels zusammenfällt; auch die Symmetrieebenen, welche durch diese Axen laufen, müssen coincidieren.

3. Aus den rhomboëdrischen die kubischen Axen darstellen.

4. Die Drehung um einen Winkel  $\alpha^0$  eines Systems von schiefwinkligen Axen um eine Kante  $[UVW]$  in paralleler Projection darstellen.

5. Zwei nachfolgende Drehungen eines Axensystems um zwei Kanten  $[u_1v_1w_1]$  und  $[u_2v_2w_2]$  zu einer einzigen, resultierenden Drehung zusammenzusetzen und die so gedrehten Axen darzustellen.

Wenn man in den zwei letzten Aufgaben die Drehungswinkel gleich  $180^0$  setzt, so hat man den praktischen Fall der Zeichnung der Viellinge.

Die Lösungen des Verfs. sind im Original einzusehen.

Ref.: F. Zambonini.

**10. H. Panebianco** (in Padua): **Stöchiometrische Curven der Plagioklase und der wichtigsten Oxyde** (Rivista di miner. e cristallografia italiana 1908, 34, 82—92).

Der Verf. hat einige Curven dargestellt, welche erlauben, aus dem procentischen Gehalt an  $Na_2O$ , resp.  $CaO$ , resp.  $Al_2O_3$ , resp.  $SiO_2$  eines Plagioklases ohne Rechnungen den Coëfficient  $y$  der Plagioklasformel  $AbAn_y$  zu bestimmen.

Der Verf. gibt auch einige graphische Constructionen, welche als Abscisse die procentische Menge der wichtigsten Oxyde und als Ordinate die entsprechenden Sauerstoffmengen besitzen. Mit Hilfe dieser Tabellen kann man graphisch das Sauerstoffverhältnis einer Verbindung feststellen.

Ref.: F. Zambonini.

**11. G. Spezia** (in Turin): **Der Druck, selbst mit der Zeit vereinigt, verursacht keine chemische Reaction** (Ebenda 1908, 35, 62—64).

Der Verf. hatte schon 1898 gefunden, daß der Opal von Baldissero mit einer verdünnten Natriumsilicatlösung während sieben Tagen bei  $280^0$ — $290^0$  behandelt, sich in Quarz umwandelt. Ein Prisma desselben Opals wurde vom Verf. in der genannten Lösung eingetaucht und einem Druck von 1600 Atmosphären bei Zimmertemperatur ausgesetzt. Der Versuch dauerte vom 13. Juli 1898 bis zum 25. Juni 1906. Die Temperatur stieg nicht über  $30^0$ . Nach so langer Zeit konnte Verf. keine Quarzbildung beobachten; oberflächlich war der Opal weiß geworden, was wahrscheinlich von einer Natriumsilicatinfiltration herrührte.

Selbst der fortgesetzte Druck kann also die Atombewegung nicht bedingen, welche den chemischen Processen eigen ist.

Ref.: F. Zambonini.

**12. U. Panichi** (in Reggio Calabria, früher in Florenz): **Beitrag zum physikalischen und chemischen Studium der Mineralien, welche durch Erhitzung Wasser abgeben**. Erster Teil. (Pubblicazioni del R. Istituto di Studi sup. prat. e di perfezionamento in Firenze 1908, 38 Seiten.)

**F. Zambonini** (in Palermo, früher in Sassari): **Über die Constitution der Zeolithe** (Rendiconti R. Accad. Lincei Rom 1909 (5<sup>a</sup>), 18, 4. sem., 67—74).

Der Verf. der ersten Arbeit hat verschiedene Apparate hergestellt, um die Veränderung der Auslöschungsschiefe während der Erhitzung, sowie die Gewichtsver-

änderungen während der Wasserabgabe zu bestimmen; er hat auch dafür gesorgt, die Entwässerung bei verschiedenem Dampfdruck des Wasserdampfes vollziehen zu können. Um die Messungen während der Entwässerung auszuführen, hängt Verf. die Substanz an eine Messingspirale, deren Längenveränderungen die Gewichte zu bestimmen erlauben. Die Einzelheiten des Apparates, welcher recht compliciert ist, sind im Original zu sehen.

Der Verf. hat die Entwässerung und die Dispersion der Axe  $\Omega_1$  bei zunehmender Temperatur untersucht. Was die Entwässerung betrifft, so hat Verf. folgendes beobachtet. Aus dem gepulverten Gyps entweicht unterhalb  $80^\circ$  C. selbst in einem trockenen Luftstrome gar kein Wasser oder höchstens unbedeutende Spuren. Zwischen  $80^\circ$  und  $90^\circ$  hat Verf. zweimal keine, einmal eine geringe Gewichtsverminderung beobachtet. In einem Versuche wurde aber das Mineralpulver direct von der Zimmertemperatur auf  $90^\circ$  gebracht und dann begann sofort die Entwässerung, und nach 7 Stunden wurde das Gleichgewicht erreicht; der Gewichtsverlust betrug  $10,5\%$ . Bei  $100^\circ$  tritt gewöhnlich eine Gewichtsverminderung ein; manchmal dagegen ist bei  $100^\circ$  eine sehr geringe Wasserabgabe zu beobachten; wird die Temperatur bis auf  $105^\circ$  erhöht, so tritt die Entwässerung schnell ein und der Gesamtverlust beträgt  $14,2\%$ . Von  $100^\circ$  bis  $110^\circ$  ist die größte Entwässerung zu beobachten, wenn die unterhalb  $100^\circ$  abgegebene Wassermenge klein gewesen war; im entgegengesetzten Fall ist der Gewichtsverlust zwischen  $100^\circ$ — $110^\circ$  relativ gering. Wird statt des Pulvers ein Spaltblättchen angewendet, so verläuft der Proceß langsamer.

Durch Erwärmen eines Spaltblättchens in einem trockenen Luftstrome hat Verf. für die Dispersion von  $\Omega_1$  bei  $70^\circ$ ,  $90^\circ$  und  $100^\circ$  resp.  $2^\circ 40'$ ,  $4^\circ 35'$ ,  $6^\circ 28'$  gefunden, wenn die Lage bei  $20^\circ$  als  $0^\circ$  angenommen wird. Der Verf. versicherte sich, daß das Blättchen kein Wasser abgegeben hatte. Die Dispersion nimmt schneller zu als die Temperatur, und Verf. glaubt, daß das Wasser, welches noch nicht entwichen ist, aber bei einer nur wenig höheren Temperatur entweichen kann, im Mineral einen Spannungszustand bedingt, welcher mit der Temperatur wächst und als die Hauptursache der bedeutenden thermodispersiven Bewegung<sup>1)</sup> zu betrachten ist. Durch Erwärmen bei zunehmender Temperatur eines in Vaselineöl eingetauchten Gypsblättchens hat Verf. folgende Dispersionen gefunden:

bei	$17^\circ$	$50^\circ$	$70^\circ$	$98^\circ$	$105^\circ$	$120^\circ$	$132^\circ$	$145^\circ$	$155^\circ$
Dispersion	$0^\circ$	$1^\circ 35'$	$3^\circ 20'$	$6^\circ 36'$	$7^\circ 24'$	$7^\circ 43'$	$8^\circ 10'$	$8^\circ 52'$	$9^\circ 56'$

Die ersten Wasserblasen, welche aus dem Blättchen entweichen, wurden bei  $105^\circ$  sichtbar; die Wasserabgabe schritt langsam fort, bis bei  $155^\circ$  ein sehr heftiges Entweichen stattfindet und das Blättchen in wenigen Secunden undurchsichtig wird. In dieser Versuchsreihe wurde die Temperatur von  $155^\circ$  in 18 Minuten erreicht.

Wird die Temperatur viel langsamer erhöht, so wird das Gypsblättchen schon bei  $130^\circ$  trübe und die Dispersionen sind viel bedeutender. In einer Versuchsreihe, welche 7 Stunden dauerte, beobachtete Verf.:

bei	$18^\circ$	$74^\circ$	$90^\circ$	$98^\circ$	$100^\circ$	$110^\circ$
Dispersion	$0^\circ$	$5^\circ 45'$	$10^\circ 22'$	$14^\circ 10'$	$18^\circ 41'$	$19^\circ 10'$
bei	$120^\circ$	$120^\circ$	$121^\circ$	$125^\circ$	$130^\circ$	
Dispersion	$19^\circ 52'$	$19^\circ 20'$	$15^\circ 25'$	$17^\circ 16'$	$19^\circ 40'$	

1) Über die Nomenclatur des Verfs. vergl. diese Zeitschr. 44, 618.

Die ersten Wasserblasen entweichen bei 400° und dann wird die thermoisdispersive Bewegung langsamer; wenn das Mineral kein weiteres Wasser abgibt, ist eine sprungweise Verminderung der Dispersion zu beobachten, welche aber später von neuem zunimmt. Dieses Verhalten bestätigt nach Verf. die oben erwähnte Hypothese über die Tension, welche das Wasser vor seinem Entweichen bedingt.

In seiner Arbeit beschäftigt sich Verf. auch mit den Versuchen Zambonini's über die Zeolithé (s. diese Zeitschr. 49, 400) und bekämpft die Ansicht dieses Forschers, nach welchem die Zeolithé als Adsorptionsverbindungen zu betrachten sind, welchen eine Structur zukommt, welche jener der von van Bemmelen untersuchten Kieselsäuregele analog ist. Zambonini (in der S. 208 an zweiter Stelle cit. Arbeit) hat aber gezeigt, daß die Einwände Panichi's seine Schlußfolgerungen nicht berühren, weil er die Zeolithé nicht mit den Colloiden oder mit den Gelen überhaupt, sondern speciell mit dem Kieselsäuregel verglichen hat; die von Panichi hervorgehobenen Unterschiede sind nur quantitativer Natur.

Ref.: F. Zambonini.

**13. St. Kreutz (in Krakau): Untersuchung der optischen Eigenschaften von Mineralien der Amphibolgruppe und ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung** (Sitzungsber. der k. Akad. d. Wiss. in Wien, math.-naturw. Klasse, 1908, 117, Abt. I, 887—972. Mit 5 Textfig.).

Die chemische Zusammensetzung der aus einem und demselben Vorkommen stammenden Amphibolkrystalle ist oft bedeutenden Schwankungen unterworfen, wenn auch die Neigung zur Ausbildung gewisser Hornblendetypen (Tremolit, Pargasit) unzweifelhaft vorhanden ist. Es war demnach notwendig, die optische und chemische Untersuchung an genau demselben Material durchzuführen.

Die Untersuchungsmethoden, welche in vorliegender Arbeit angewendet wurden, sind in einem besonderen Abschnitt besprochen, ihre Genauigkeit wird discutirt und die möglichen Fehlerquellen behandelt. Auf die Untersuchung der Dispersionserscheinungen wurde Gewicht gelegt, da ihnen in isomorphen Reihen auch praktische Bedeutung zukommen kann. Es wurden bestimmt: Die Dispersion der Schwingungsrichtungen und der Brechungsindices, sowie die davon ableitbaren, aber leicht meßbaren Größen; die Dispersion der Doppelbrechung und des Winkels der primären optischen Axen.

Die Axendispersion ist von der Größe des Axenwinkels abhängig. Aus dem für sehr kleine Axenwinkel gültigen Ausdruck:

$$\frac{\partial \sin E}{\partial \lambda} = - \frac{\gamma^2}{\gamma^2 - \alpha^2} (B_2 - B_1) \frac{1}{\sin E} \cdot \frac{1}{\lambda^3}$$

lassen sich für die Dispersionsänderung folgende Regeln voraussehen.

1. Wird der Axenwinkel kleiner, so erfahren z. B. bei einer Temperaturänderung die einen kleineren Axenwinkel bildenden Axen eine raschere Änderung, als die anderen und die schon vorhandene Dispersion wird größer; knapp bei  $2E = 0$  sollte sie unter gleichen Verhältnissen am größten sein.

2. Es wirkt hier noch die Art der Dispersion mit, nämlich, ob  $\varrho > \nu$  oder  $\nu > \varrho$  ist. Je kürzer die Wellenlänge, desto rascher die Änderung, folglich wird der Axenwinkel im Falle der Verkleinerung bei sonst gleichen Verhältnissen sich für blaue Lichtstrahlen rascher verringern, als für rote. Ist also die Dispersion  $\varrho > \nu$  und wird der Axenwinkel kleiner, so wirken beide Einflüsse (die Annäherung an den Wert 0 und die energischere Wirkung der



kürzeren Wellenlängen) im gleichen Sinne. Ist aber  $v > \rho$ , so wird sich die Dispersionsänderung aus der Differenz beider Einflüsse ergeben.

Daraus ergibt sich, daß die Dispersion auf beiden Seiten des 0-Punktes nicht symmetrisch verlaufen wird. Zur experimentellen Prüfung dieser Regeln sind Substanzen geeignet, deren Axenwinkel von der Temperatur stark abhängig ist, bei gewisser Temperatur  $= 0$  wird, und bei weiterer Temperaturänderung in einer zur vorigen senkrechten Ebene geöffnet wird.

Das Verhalten von Glauberit (Laspeyres) und von Saccharin (Brugnattelli, diese Zeitschr. 29, 54) und der von Tutton untersuchten Alkalisulfate und -selenate steht mit den vorigen Überlegungen im Einklange. Auch in Amphibolen mit kleinem Axenwinkel ist starke Dispersion der Axen vorhanden.

Die Brechungsindices wurden je nach dem Material mit dem Zeiß'schen Totalrefractometer und nach der Prismenmethode, in zwei Fällen nach der Einbettungsmethode, bestimmt. Bei der Bestimmung der Doppelbrechung mit dem Babinet'schen Compensator ist der durch die Unsicherheit der Dickenmessung bewirkte Fehler dem Quadrat der Plattendicke  $D$  umgekehrt proportional, und der Gesamtfehler ist:  $\Delta_z = -\frac{l \cdot C}{D^2} + \frac{C}{D} \Delta l$ , wenn man die gewöhnliche Formel als hinreichend genau ansieht. Bei Verwendung dickerer Platten ist die Bedingung, daß die Lichtstrahlen auf die Plattennormale senkrecht einfallen sollen, streng zu beachten; die Fehlermöglichkeit wächst hier mit der Größe der Apertur des Mikroskoplinsensystems.

Viel genauer als die Doppelbrechung läßt sich die Dispersion der Doppelbrechung bestimmen. Da die Färbung des Compensationsstreifens im weißen Licht von dem Dispersionsverhältnis von  $\gamma - \alpha$  des untersuchten Minerals und des Quarzes abhängig ist, so ist bei qualitativer Schätzung der Dispersion Vorsicht geboten, wenn man  $(\gamma - \alpha)_\rho > (\gamma - \alpha)_v$  beobachtet; die, allerdings dann schwache Dispersion des Minerals kann unter Umständen noch  $\rho < v$  sein. Die Lage der Schwingungsrichtungen wurde, außer durch directe Bestimmung im Orthoskop, wo nur tunlich genauer aus der Position der beiden Axen abgeleitet.

Die Position der primären optischen Axen wurde mit Hilfe der Autocollimation durch Messung der Winkel zwischen den optischen Axen und der Plattennormale im großen Axenwinkelapparat fixiert. In der Regel wurden die Platten annähernd senkrecht zur optischen Axe angeschliffen und deren Position auf die Spaltflächen bezogen. In diesem Falle ist nur eine ungefähre Kenntnis des Brechungsexponenten  $\beta$  erforderlich. Weicht die Plattennormale von der Axenebene um einen kleinen Winkel ab, so läßt sich leicht eine Correctur anbringen, da die scheinbare Axe in einer durch die Platte und die »wahre« optische Axe bestimmten Ebene abgelenkt wird.

Als stark lichtbrechende Flüssigkeit wurde  $\alpha$ -Monobromnaphtalin benutzt. Bei  $T = 24,65^\circ$  hatte die angewendete Flüssigkeit den Brechungsindex  $n_D = 1,65770$  und folgende Dispersion:

$\lambda = 7,70.10^{-5}$ cm,	$n_D - n_\lambda = + 0,01807,$
6,74	+ 0,01026,
6,02	+ 0,00253,
5,59	— 0,00623,
5,35	— 0,01026,
4,64	— 0,03313,
4,56—4,58	— 0,03512.

Hat man nur den Brechungsindex  $\beta$ , die Doppelbrechung  $\gamma - \alpha = C$  und den Axenwinkel  $2V_\alpha$  gemessen, so ergeben sich die anderen Brechungsindices, deren Wert man in den Hornblenden ohnehin von vornherein ungefähr kennt, aus der Gleichung:

$$\gamma^4 - 2C\gamma^3 + (C^2 - \beta^2)\gamma^2 + 2C\beta^2 \cos^2 V \gamma - C\beta^2 \cos^2 V = 0$$

(wo  $2V$  der Axenwinkel um  $\alpha$  ist). Die Werte für  $\gamma$  und  $\alpha$  kann man etwa nach der Newton'schen Annäherungsmethode berechnen.

Zur Untersuchung der Absorption wurde das Mikroskopstativ Fuess Nr. 4 mit gleichzeitig drehbaren Nicols zu einem etwas modifizierten Königsberger-schen Mikrophotometer ausgerüstet.

Auf starke Absorption und sehr kräftigen Pleochroismus mancher dunklen Hornblenden werden folgende beobachtete Erscheinungen zurückgeführt: 1) die Grenze der Totalreflexion wird sehr undeutlich; 2) Unterbrechung der dunklen Isogyren in der Nähe des Axenpunktes; 3) Büschelerscheinung; 4) merkwürdige Unsymmetrie der Verschiebung des Compensationsstreifens im Babinet'schen Compensator bei den um  $90^\circ$  verschiedenen Tischstellungen; 5) Mangel an Auslöschung im homogenen Licht auf  $\{010\}$  usw. (elliptische Polarisierung).

Der Übersichtlichkeit wegen wurden die Amphibole in folgende Reihen eingeteilt: A. Einfache Verbindungen; B. Doppelsalzreihen. 1) Tremolit-Aktinolith, 2) Tremolit-Pargasit, 3) Pargasit-gemeine Hornblende, 4) basaltische Hornblende, 5) Eisen-alkalische Glieder.

A. Grünerit von La Mallière bei Collobrières, Dép. du Var. Die untersuchte Stufe besteht aus radialfaserigem, hellgelblichem Grünerit, welcher mit Magnetit innig vermenget ist. Granatkörner sind zahlreich zerstreut.

Axenebene  $\parallel$  der Längserstreckung  $\parallel \{010\}$ ;  $c : \gamma_{Na} = 10^\circ - 11^\circ$ . Opt. (—). Brechungsindices:

$$\alpha_{Na} = 1,672, \beta_{Na} = 1,697(5), \gamma_{Na} = 1,717, \gamma - \alpha = 0,045.$$

Dispersion der Doppelbrechung stark:  $v > q$ . Axenwinkel  $2V_\alpha = 82^\circ$ . Axe A stark dispergiert  $q > v$  um  $\alpha$ .

Das Mineral zeigt eine ungemein feine lamellare Verzwillingung nach  $\{100\}$ , wodurch eine Absonderung nach  $\{100\}$  zu erklären ist. Spaltbarkeit nach  $\{010\}$  vorhanden. Die für die Amphibolgruppe charakteristische Spaltbarkeit nach  $\{110\}$  konnte infolge Feinheit des schuppigen Materials nicht beobachtet werden, doch hat Lacroix an einem größeren Krystalle diese Spaltbarkeit beobachtet und den Spaltwinkel  $mm = 55\frac{1}{2}^\circ$  gemessen. Dadurch wurde die Zugehörigkeit dieses Minerals zur Amphibolgruppe erwiesen.

Zur chemischen Analyse wurde das Material erst mit einem starken Magnet vom Magnetit befreit und nachher unter dem Mikroskop nur die reinsten Splitter ausgesucht. Die Analyse ergab die unter I. zusammengestellten Werte.

Wie bei Penfield und Stanley (diese Zeitschr. 1907, 43, 233) wurde auch in dieser Untersuchung  $H = 4$  angenommen.

	Ia.	Ib.	IIa.	IIb.	IIIa.	IIIb.	IVa.	IVb.
SiO <sub>2</sub>	47,47	0,787	58,22	0,971	56,38	0,944	56,04	0,935
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,00	0,040	4,37	0,043	4,23	0,042	0,44	0,004
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,12	0,007	0,04	—	0,15	0,004	2,14	0,043
FeO	43,40	0,604	0,64	0,009	5,26	0,073	—	—
MnO	0,08	0,004	0,04	—	0,30	0,004	5,84	0,082
CaO	4,90	0,034	12,95	0,233	12,44	0,222	8,29	0,148
MgO	2,64	0,065	23,97	0,592	21,74	0,538	20,99	0,526
K <sub>2</sub> O	0,07	0,004	0,04	—	0,22	0,002	0,47	0,005
Na <sub>2</sub> O	0,47	0,007	0,24	0,004	0,48	0,008	3,69	0,059
H <sub>2</sub> O	2,22	0,123	2,17	0,121	1,96	0,109	1,94	0,108
F <sub>2</sub>	0,07	0,002	0,17	0,004	0,09	0,002	0,18	0,005
	400,44	—	99,82	—	400,22	—	99,66	—
O=F <sub>2</sub>	0,03	—	0,07	—	0,04	—	0,07	—
	400,08	—	99,75	—	400,18	—	99,59	—
Sp. Gew.	3,548	—	2,980	—	3,044	—	3,044	—

Die Zusammensetzung des untersuchten Grunerits läßt sich so darstellen:

3,35% Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, 9,05 CaMg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, 6,2 CaFe<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, 1,2 <sup>II</sup>Fe(<sup>III</sup>FeAl)<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>, 74,2 FeSiO<sub>3</sub>, 0,14 MnSiO<sub>3</sub> (5,1 H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 1,0 H<sub>2</sub>O). Die Rolle des Wassers ist unbekannt, doch handelt es sich wenigstens zum Teil um chemisch gebundenes Wasser. Die äußerst innige Verzwillingung nach {100} gab Anlaß zur Discussion des optischen Verhaltens eines infolge Feinheit der Zwillingslamellen scheinbar optisch homogenen Krystalls. In solchen Fällen wie beim Grunerit wird der resultierende Axenwinkel um α durch Verzwillingung um so weniger beeinflusst, je mehr er sich an 2V = 90° nähert, bei welchem Wert gar keine Beeinflussung der Größe des Axenwinkels eintreten würde. Das Maximum der Änderung ist bei derselben Größe des Axenwinkels durch den Wert 2φ gegeben (φ = Auslöschungswinkel, der Winkel zwischen der Trace der Zwillingsebene und der Schwingungsrichtung c). Als Resultat einer solchen Verzwillingung monokliner Krystalle nach einer Fläche aus der Orthozone würde sich natürlich immer rhombische Symmetrie ergeben.

B4. Tremolit aus der Schweiz (wahrscheinlich Campo Longo). Wasserklare, im krystallinen Kalk eingesprengte Krystalle bilden das reinste untersuchte Endglied der Tremolit-Aktinolithreihe. Die stellenweise vorhandene, milchige Trübung ist durch feine Calciteinschlüsse bewirkt. Calcit und Hornblende waren also gleichzeitig krystallisations- und wachstumsfähig, wie dies in der krystallinen Schieferformation für alle Bestandteile die Regel ist. Spaltungswinkel m : m = 55° 50'. Die chemische Zusammensetzung des untersuchten

Tremolits ist in Analyse II angeführt. Das Verhältnis von SiO<sub>2</sub> : <sup>II</sup>RO ist annähernd 4 : 1, wenn man das chemisch gebundene Wasser in der von Penfield und Stanley verlangten Weise mitrechnet.

Es seien hier die optischen Constanten für einige Farben angeführt:

λ = 6,74.10 <sup>-5</sup> cm,	α = 1,5970,	β = 1,6123,	γ = 1,6244,	γ - α = 0,0274,
5,89	1,6000	1,6155	1,6272	0,0272
5,35	1,6030	1,6189	1,6305	0,0275
4,55	—	—	—	—
c : c = + 15° 29',	c : A = 65° 37',	c : B = 34° 40',	2V <sub>α</sub> = 79° 43',	
15 25	65 36	34 46	79 38	
15 20	65 34	34 54	79 32	
15 13	65 34	35 9	79 20	

2. Tremolit von Albrechtsberg, Niederösterreich. Waldviertel. Dieser Tremolit hat einen Stich ins Hellgrüne und enthält nach einer von G. Tschermak ausgeführten Analyse 1,98%  $FeO$ , hat also eine geringe Menge Eisenoxydulsilicat beigemengt.

$$\lambda = 5,89.10^{-5} \text{ cm}, \quad \alpha = 1,6044, \quad \beta = 1,6198, \quad \gamma = 1,6315, \\ \gamma - \alpha = 0,0271, \quad 2V_{\alpha} = 82,5^{\circ}.$$

Dispersion:  $\lambda = 6,68$ ,  $(\gamma - \alpha) = 0,02684$ ,  $\lambda = 4,34$ ,  $\gamma - \alpha = 0,02797$ .  
Axe  $A = \rho > v$  um  $\alpha$ , Axe  $B$  viel schwächer dispergiert.

3. Aktinolith von Pierrepont, N. Y. Dunkelgrün im auffallenden, hellgelblichgrün im durchgehenden Licht. Pleochroismus:  $c$  gelblich meergrün,  $a$  hellgelb (Plattendicke 1 mm).

$$\lambda = 5,89.10^{-5} \text{ cm}, \quad \alpha = 1,6065, \quad \beta = 1,6210, \quad \gamma = 1,6319, \\ \gamma - \alpha = 0,0254, \quad c:c = 16^{\circ} 54', \quad 2V_{\alpha} = 84^{\circ} 5'.$$

Dispersion der Axe  $B$ : stark  $\rho > v$ , der Axe  $A$ : keine oder Spur von  $v > \rho$ .

4. Aktinolith vom Greiner, Zillertal. Spaltwinkel:  $55^{\circ} 32'$ . Die chemische Analyse zeigt, daß die untersuchten Krystalle den von Stanley analysierten sehr ähnlich sind.

Das Analysenmaterial war von den Magnetiteinschlüsse enthaltenden Partien vollkommen frei. Analyse III.

Das Verhältnis von  $Ca(Fe, Mn)_3Si_4O_{12} : CaMg_3Si_4O_{12}$  ist ungefähr 1:7.

Optische Constanten:

$$\lambda = 5,89, \quad \alpha = 1,6139, \quad \beta = 1,6297, \quad \gamma = 1,6440, \quad \gamma - \alpha = 0,0271, \\ c:c = 16^{\circ} 31', \quad c:A = 66^{\circ} 35', \quad c:B = 33^{\circ} 35', \quad 2V_{\alpha} = 79^{\circ} 49' \\ \text{und bei } +160^{\circ}: \quad 16 \ 19 \quad 66 \ 39 \quad 34 \ 2 \quad 79 \ 18$$

Die für andere Lichtwellen erhaltenen Zahlen können hier nicht angeführt werden, und es seien nur, so wie in anderen Beispielen, qualitative Angaben resp. die gemessenen Grenzwerte angeführt:

$$\beta_D - \beta_{\lambda=6,68} = +0,0027, \quad \beta_D - \beta_{\lambda=4,31} = -0,0447, \quad (\gamma - \alpha)_{6,68} = 0,0270, \\ (\gamma - \alpha)_{4,44} = 0,0284. \quad \text{Ferner: } \lambda = 6,71, \quad c:c = 16^{\circ} 35', \quad 2V_{\alpha} = 80^{\circ} 6' \\ 4,78 \quad 16 \ 16 \quad 79 \ 13$$

Pleochroismus:  $b \geq c > a$  (für  $Na$ -Licht).

Krystalle einer anderen, eisenreicheren Stufe zeigen:

$$\lambda = 5,35.10^{-5} \text{ cm}, \quad \alpha = 1,6234, \quad \beta = 1,6394, \quad \gamma = 1,6495, \\ \gamma - \alpha = 0,0261, \quad 2V_{\alpha} = 75^{\circ} 56'.$$

Spaltblättchen nach {110} werden in einem Platindeckel erhitzt, braun und stark pleochroitisch:  $c' > b$ , wie schon Belowsky angegeben. An einer solchen geglähten Platte ist sehr starke Bisectricendispersion zu beobachten:  $c:c_{\rho} > c:c_v$ .

5. Richterit von Långban (Schweden). Rötlichgelb gefärbt, mit Rhodonit, Schefferit usw. im krystallinen Kalk eingesprengt. Die untersuchten Krystalle sind, wie Analyse IV zeigt, als »Natronrichterit« zu bezeichnen.

Es ist auffallend, daß kein Eisenoxydulgehalt nachgewiesen werden konnte. Die Bestimmung von  $FeO$  wurde dreimal wiederholt, einmal nach der Methode des Aufschließens im zugeschmolzenen böhmischen Kaliglasrohre und zweimal nach der Pebal-Doelter'schen Methode. Es lag der Gedanke nahe, ob nicht



etwa das Mangan eine Wirkung ausübt, indem es z. B. in einer höheren Oxydationsstufe, als angenommen, im Mineral vorhanden wäre und bei Zersetzung des Silicats eine Oxydation des  $FeO$  bewirken würde. Das Verhältniß von

$$SiO_2 : RO = 1 : 1.$$

$$\lambda = 5,89.10^{-5} \text{ cm}, \alpha = 1,6151, \beta = 1,6294, \gamma = 1,6367, \gamma - \alpha = 0,0216, \\ c : c = 160^{\circ} 55', 2V_{\alpha} = 68^{\circ} 34' (70^{\circ} 33' \text{ ber.}).$$

Dispersion von  $(\gamma - \alpha)$  äußerst gering. Pleochroismus:  $\gamma = \beta$  orange 4,5. Plattendicke 0,085 mm.  $\alpha$  farblos.

An einer anderen (nicht analysierten) dunkleren Stufe:

$$\lambda = 5,89, \alpha = 1,618(6), \beta = 1,632(4), \gamma = 1,637(6), \gamma - \alpha = 0,0190.$$

6. Hornblende von Snarum. Dunkle Krystalle; auf (010) feine Streifen  $\{001\}$ . Spuren von mechanischer Deformation sind erkennbar. Spec. Gew. 3,063.

$$\lambda = 5,89, \alpha = 1,6255, \beta = 1,6385, \gamma = 1,6504, \gamma - \alpha = 0,0246, \\ c : c = 180^{\circ} 0', 2V_{\alpha} = 83^{\circ} 18'.$$

Dispersion:  $(\gamma - \alpha)_v > (\gamma - \alpha)_g$ . Pleochroismus: c blaugrün 17. tl., a farblos (Plattendicke: 0,017 mm).

III. 7. Tremolit von Gouverneur, N. Y. Große Krystalle. Spec. Gew. 2,997—3,006.

Nach einer von Stanley (l. c.) ausgeführten Analyse enthält der Tremolit von Gouverneur mehr Fluor, dagegen weniger Wasser, als der Schweizer Tremolit.

$$\begin{array}{rcccccc} \lambda = 6,71, & \alpha = 1,5973, & \beta = 1,6009, & \gamma = 1,6212, & \gamma - \alpha = 0,0241, & \\ 5,89 & 1,5996 & 1,6131 & 1,6244 & 0,0248 & \\ 5,35 & 1,6025 & 1,6160 & 1,6278 & 0,0253 & \\ c : c = 160^{\circ} 41', & c : A = 65^{\circ} 53', & c : B = 32^{\circ} 32', & 2V_{\alpha} = 84^{\circ} 35' & & \\ 16 \ 39 & 65 \ 52 & 32 \ 35 & 84 \ 33 & & \\ 16 \ 33 & 65 \ 51 & 32 \ 43 & 84 \ 27 & & \end{array}$$

$$(\gamma - \alpha)_v > (\gamma - \alpha)_g.$$

8. Tremolit von Pierrepont, N. Y. Farbe: haarbraun bis ins grünliche. Kurzprismatische mit  $\{011\}$  abgeschlossene Krystalle. Spec. Gew. 2,997.

$$\lambda = 5,89, \alpha = 1,6042, \beta = 1,6185, \gamma = 1,6299, \gamma - \alpha = 0,0257, \\ c : c = 170^{\circ}, 2V_{\alpha} = 82^{\circ} 45' (\text{ber.}).$$

9. Tremolit von Edenville, N. Y. Farbe: haargrau. Spec. Gew. 3,016—3,023.

$$\lambda = 5,89, \alpha = 1,603(3), \beta = 1,616(4), \gamma = 1,628(4), 2V_{\alpha} = 87^{\circ} 51' (\text{ber.}).$$

10. Hornblende von Russell, St. Lawrence Co., N. Y. Schöne, nach allen Richtungen gleichmäßig entwickelte Krystalle von hellgrüner Farbe.  $m : m = 55^{\circ} 53'$ . Die an vollkommen reinem Material ausgeführten Analysen zeigen, daß diese Hornblende in chemischer Hinsicht von den Tremolit-Aktinolithsilicaten stark abweicht. Die Summe der Molekularzahlen der Monoxyde ist ähnlich, wie dies in der gemeinen Hornblendereihe die Regel ist, größer, als die Zahl für die Kieselsäure. Das Verhältniß von  $Al_2O_3$  und der Alkalien entspricht dem durch das Silicat  $Na_2Al_2Si_4O_{12}$  geforderten nicht. Unter V. sind die Analysenergebnisse angegeben (im Mittel). Der ganze Wassergehalt wird erst nach Zersetzung des Silicats frei,

	Va.	Vb.	Via.	Vib.	VII. (Analytiker: Harrington, Stanley Mittel):	VIII. Analytiker: H. F. Hanusch:	IX.
$\text{SiO}_2$	54,75	0,944	48,38	0,807	45,59	39,60	39,90
$\text{TiO}_2$	—	—	0,05	0,000	0,94	2,50	2,90
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2,23	0,024	10,83	0,106	11,81	18,51	17,03
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,85	0,005	0,76	0,005	0,35	5,50	4,14
$\text{FeO}$	1,49	0,020	1,56	0,022	0,58	2,26	4,00
$\text{MnO}$	0,15	0,002	0,04	0,000	0,25	0,74	0,23
$\text{CaO}$	11,36	0,203	12,24	0,217	13,04	12,57	12,70
$\text{MgO}$	22,54	0,565	20,78	0,520	20,87	14,11	14,39
$\text{K}_2\text{O}$	1,40	0,010	1,38	0,014	1,72	1,87	2,19
$\text{Na}_2\text{O}$	2,40	0,038	2,69	0,043	2,63	2,58	2,51
$\text{H}_2\text{O}$	2,16	0,120	0,91	0,050	0,53	0,26	0,48
$\text{F}_2$	0,85	0,022	1,82	0,048	2,78	0,10	—
	—	—	—	—	—	$\text{CO}_2$ 0,07	—
	99,88	—	101,44	—	101,06	100,67	100,47
$\text{O}=\text{F}_2$	0,38	—	0,76	—	1,16	0,04	—
	99,50	—	100,68	—	99,90	100,63	—
Sp. Gew.	3,027—3,043, 3,033	—	Sp. Gew. 3,095	—	Sp. Gew. 3,095 —3,110	—	Sp. Gew. 3,206 —3,211

Auch die optischen Eigenschaften dieser Hornblende nehmen eine besondere Stellung ein:

$$\lambda = 5,89, \alpha = 1,6017, \beta = 1,6134, \gamma = 1,6244, \gamma - \alpha = 0,0227, \\ c:c = 19^\circ 31', 2V_\alpha = 86^\circ 14' \text{ (ber. } 86^\circ 32').$$

$$\lambda = 6,71, c:A = 66^\circ 27', c:B = 27^\circ 12', 2V_\alpha = 86^\circ 19' \\ 4,75 \quad 66 \ 20 \quad 27 \ 10 \quad 86 \ 0$$

$$\beta_D - \beta_{6,45} = +0,0022, \beta_D - \beta_{4,34} = -0,0127.$$

11. Pargasit von Pargas. Die im krystallinischen Kalkstein sitzenden Krystalls sind von hellgrüner Farbe, entgegen dem gewöhnlichen Habitus des Strahlsteins kurz nach der  $c$ -Axe und durch Vorherrschen von  $\{011\}$  plattig ausgebildet. Die Krystalle sind von größeren unregelmäßigen Kalkspatkörnern durchspickt. Spaltungswinkel  $55^\circ 55'$ . Mit dem mitvorkommenden Phlogopit haben die Pargasitkrystalle den Fluorgehalt gemeinsam. Die chemische Analyse ergab die unter VI. angeführten Zahlen. Die Kieselsäure wurde wegen des Fluorgehaltes aus einer besonderen Portion bestimmt.

$$\lambda = 5,89, \alpha = 1,6158, \beta = 1,6205, \gamma = 1,6353, \gamma - \alpha = 0,0195, \\ c:c = 26^\circ 57', c:A = +56^\circ 22', c:B = -2^\circ 29', 2V_\gamma = 58^\circ 51'. \\ \text{(ber. } 2V = 58^\circ 14'). \text{ Dispersion der Axen und Doppelbrechung sehr gering.}$$

12. Hornblende von Grenville. Diese Hornblende wurde zuerst von weil. Prof. Harrington analysiert und beschrieben, welcher sein Untersuchungsmaterial freundlichst zur Verfügung stellte. Die von Johnsen und (an einem von Harrington zugeschickten Material) von Stanley ausgeführten Analysen bestätigten die Resultate von Harrington. Anal. VII. Der von Harrington auf  $\{110\}$  gemessene Auslöschungswinkel von  $16^\circ$  stimmt mit dem aus den unten angeführten Constanten berechneten:  $15^\circ 53'$  für  $\text{Na}$  sehr gut überein. An dem zur Untersuchung sehr geeigneten Material konnten die optischen Eigenschaften recht genau bestimmt werden. Die krystallographische Orientierung eines

größeren Spaltstückes wurde mit Hilfe von Ätzfiguren (mit  $HF$ ) erreicht. Spaltungswinkel:  $55^{\circ}55'$ .

Farbe: braun (hoher  $Ti$ -Gehalt) mit sehr starkem Pleochroismus:  $c$  zinnobergrau  $q$  (der Radde'schen Farbenscala),  $a$  zinnobergrau  $v$ ;  $c = b > a$ .

Die Durchlässigkeit ist für den  $\parallel c$  schwingenden Strahl an einer 1,5 mm dicken Platte für rote Strahlen ( $\lambda = 6,7 \cdot 10^{-5}$  cm) beinahe gar nicht beeinflusst.

Als Mittelwerte ergaben sich folgende Zahlen:

$\lambda = 6,71$ ,	$\alpha = 1,6113$ ,	$\beta = 1,6149$ ,	$\gamma = 1,6302$ ,
5,89	1,6142	1,6180	1,6332
5,35	1,6175	1,6211	1,6365
4,64	—	1,6270	—

$2V_{\gamma} = 52^{\circ} 4'$ ,	$c:c = +27^{\circ} 38'$ ,	$c:A = +53^{\circ} 40'$ ,	$c:B = +1^{\circ} 36'$
51 55	27 34	53 33	1 37
51 48	27 31	53 25	1 37
51 32	27 25	53 11	1 39

Bei  $+160^{\circ}$ :

$\lambda = 5,89$ ,  $c:A = +53^{\circ} 45'$ ,  $c:B = 0^{\circ} 39'$ ,  $c:c = +27^{\circ} 12'$ ,  $2V_{\gamma} = 53^{\circ} 7'$   
(Dieselbe Platte bei  $20^{\circ}$ : 53 35      1 25      27 30      52 9)

13. Gastaldit, Val Ivrea. Eine Analyse des untersuchten Materials konnte, wegen der Durchwachsung mit Chlorit usw., nicht ausgeführt werden; die Analyse von Cossa soll sich auf reines Material beziehen. Spaltungswinkel:  $55^{\circ}34'$ .

$\lambda = 5,89$ ,  $\alpha = 1,630(0)$ ,  $\beta = 1,646(3)$ ,  $\gamma = 1,648(8)$ ,  $\gamma - \alpha = 0,018(8)$ ,  
 $c:c = 4^{\circ}-8^{\circ}$ .

$2E$  rot  $72^{\circ}55'$ , woraus  $2V_r = 42^{\circ}24'$ ,  
 $2E$  grün  $72 36$       -      42 2

Der Brechungsindex  $\beta$  wurde aus dem Ausdruck:  $\beta = \frac{\alpha \operatorname{tg}^2 V + \gamma}{1 + \operatorname{tg}^2 V}$ , welcher sich aus dem angenäherten Ausdruck für die Tangente des halben Axenwinkels ergibt, berechnet. Dispersion der Doppelbrechung:

$\lambda = 6,68$ ,  $\gamma - \alpha = 0,0183$ ;  $\lambda = 4,44$ ,  $\gamma - \alpha = 0,0184$ .

Spec. Gewicht 3,036–3,055.

14. Karinthin von der Saualpe.  $m:m = 55^{\circ}50'$ .

$\lambda = 5,89$ ,  $\alpha = 1,6305$ ,  $\beta = 1,6430$ ,  $\gamma = 1,6530$ ,  $\gamma - \alpha = 0,0225$ ,  
 $c:c = 17^{\circ}39'$ ,  $2V_{\alpha} = 85^{\circ}8'$ .

Dispersion: Axe  $A$ :  $\rho > v$  um  $\alpha$ , Axe  $B$ : sehr schwach im selben Sinne.  
 $(\gamma - \alpha)_v > (\gamma - \alpha)_{\rho}$ .

Die Axenplatten zeigen sehr deutliche Absorptionsbüschel, und zwar gehört der Karinthin dem I. Typus an.

15. Hornblende von Edenville, N. Y. Rabenschwarze, im Kalkstein eingeschlossene durch  $\{010\}$ ,  $\{011\}$  und  $\{101\}$ ,  $\{110\}$  begrenzte Krystalle. Spaltungswinkel:  $55^{\circ}44'$ .

Die Krystalle sind in der Richtung der Zonenaxe  $[100]$  verlängert.

Die untersuchte Hornblende enthielt viel Eisenoxydul ( $FeO$  12,81,  $Fe_2O_3$  nur untergeordnet (2,64%).





Die optischen Eigenschaften schwanken von Krystall zu Krystall, was wahrscheinlich durch die Änderung der Oxydationsstufe des Eisens zu erklären ist. Krystall I hat nur 1,70 FeO.

19. Hornblende von Jan Mayen. Seinerzeit von R. Scharizer untersucht, welcher auf Grund seiner Analyse das Syntagmatitmolekül herausgerechnet hat.

$$\text{Formel: } \left( \overset{\text{I}}{R_2} \overset{\text{H}}{R} \right)_3 (AlFe)_2 Si_3 O_{12}, \text{ wobei} \\ (CaO + Na_2O) : (MgO + FeO + MnO) = 3 : 4.$$

Spaltungswinkel:  $58^\circ 29'$ . An dem noch vorhandenen Material wurden die Angaben von Scharizer durch folgende Messungen ergänzt:

$$\begin{array}{rcl} \lambda = 7,05, & c : c = & + 3^\circ 10' \\ & 5,39 & + 2 \quad 10 \\ & 4,34 & 0 \quad 0 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} (\gamma - \alpha)_{6,68} = 0,0294. \quad 2V_{Na} = 72^\circ. \quad \text{Axe } A \text{ stark dispergiert } v > q \text{ um } \alpha. \\ (\gamma - \alpha)_{5,89} = 0,0312. \\ (\gamma - \alpha)_{4,88} = 0,0327. \quad \text{Pleochroismus: } c \text{ orangebraun } m, a \text{ orangebraun } s. \\ \text{Dicke der Platte: } 0,014 \text{ mm.} \end{array}$$

Zur optischen Untersuchung der Arfvedsonitreihe reichen die gewöhnlichen Bestimmungsmethoden nicht mehr aus, weil die Absorption sich hier schon zu stark geltend macht. Am Grönländer Arfvedsonit sieht man z. B. auch im homogenen Lichte auf {010} keine vollständige Auslöschung, nur ein Intensitätsminimum, dessen Lage von der Wellenlänge außerordentlich stark abhängig ist:  $c : a_v > c : a_q$  im spitzen Winkel  $\beta$ . Auch sind hier keine solchen Axenbilder, wie an vollkommen durchsichtigen Krystallen, vorhanden. Die Doppelbrechung ist sehr schwach, z. B.  $\alpha_{Na} = 1,676$ ,  $\gamma_{Na} = 1,677$ . Diese Verhältnisse werden später eingehender besprochen.

Barkevikit von Frederiksvärn.  $c : c = 120^\circ - 190^\circ$ , sehr schwache Doppelbrechung.  $c$  rötlichschmutzigbraun,  $a$  hellschmutziggelb.

Folgende Regelmäßigkeiten lassen sich in einzelnen Amphibolgruppen erkennen:

A. Die hohen Brechungsindices und starke Doppelbrechung des Grünerits ist offenbar dem Eisenoxydulsilicat zuzuschreiben.

B. Tremolit-Aktinolithreihe (B. 4—5). Alle drei Brechungsindices werden mit steigendem Eisenoxydulgehalt größer, bei den dunkelgefärbten nimmt  $\gamma$  weniger schnell zu wie  $\alpha$ , was eine Verkleinerung der Doppelbrechung bewirkt. Die Dispersion der Brechungsindices  $\beta$  nimmt zum violetten Ende des sichtbaren Spectrums rasch zu. Bei eisenreicheren ist diese Zunahme größer. Dispersion der Doppelbrechung ist  $v > q$ , ziemlich klein. Der Axenwinkel ändert sich hier nur wenig. Die Axe B ist in der ganzen Gruppe stark dispergiert, Axe A schwach.

$$\begin{array}{ll} \text{Tremolit A.} & v \geq q, \quad \text{B. } q > v, \\ \text{Aktinolith} & q > v, \quad q > v \end{array}$$

um die Mittellinie  $a$ ;  $2V_q > 2V_v$  (entgegen den gewöhnlichen Angaben).

Die Auslöschung nimmt mit dem Eisengehalte langsam zu. Dispersion:  $c : c_q > c : c_v$ . Das spec. Gewicht steigt mit dem Eisengehalte. Der Spaltwinkel ( $m : m = 55^\circ 46'$  Tremolit,  $55^\circ 30'$  Aktinolith) ist für eisenhaltige Glieder etwas kleiner. Habitus der Krystalle:  $\parallel [001]$  langgestreckte Säulen.

Tremolit-Pargasitreihe (B. 6—11). Die optischen Eigenschaften sprechen dafür, daß in den thonerdereichen Tremoliten die Thonerde tatsächlich als »Pargasit« beigemischt ist. Auch spricht der Fluorgehalt solcher Amphibole für diese Auffassung. Zur leichteren Orientierung über die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften solcher Hornblenden von der chemischen Zusammensetzung berechnet der Verf. aus den Analysen bloß das Tremolitsilicat und die Verbindung:  $\text{CaMg}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , während die übrigen Bestandteile als »Rest« zusammengefaßt werden, weil keines der bekannten »Amphibolsilicate« den Wasser- und Fluorgehalt dieser Minerale berücksichtigt.

Je mehr von der »Pargasitsubstanz« beigemischt ist, desto größer die Auslöschungsschiefe ( $c:c$  wächst von  $15,5^\circ$  bis  $27,5^\circ$ ), dagegen wird die Doppelbrechung kleiner.

Der Axenwinkel nimmt von  $84^\circ$  bis  $428^\circ$  um die Mittellinie  $a$  zu.

Die Dispersion der optischen Axen läßt sich als Unterscheidungsmerkmal verwenden.

Tremolit A.  $v \geq \varrho$  (schwach),  $\varrho > v$  (deutlich),

Pargasit A.  $v > \varrho$  (deutlich),  $\varrho \geq v$  (schwach) um  $a$ .

Das spec. Gewicht steigt mit dem Gehalt an Pargasitsubstanz.

Die Tracht der Pargasitkrystalle ist von der des Tremolits verschieden; die Krystalle sind in der Richtung der kristallographischen Axe  $a$  langgestreckt.

In der Glaukophanreihe (12) wird mit steigendem  $Al$ -Gehalt die Auslöschungsschiefe und der Axenwinkel um  $a$  kleiner.

In der Reihe »Pargasit-gemeine Hornblende« (B. 13—16) nehmen die Brechungsindices mit dem Eisengehalt zu, dagegen nimmt die Doppelbrechung ab. Der negative Axenwinkel wird kleiner (Tschermak). Dispersion:  $(\gamma - \alpha)_\varrho > (\gamma - \alpha)_v$  bei eisenreicheren Gliedern, gewöhnlich schwach  $v > \varrho$ .

Basaltische Hornblende (B. 17—18) unterscheidet sich von den meisten »gemeinen Hornblenden« durch die starke Doppelbrechung und die Dispersion:  $(\gamma - \alpha)_v > (\gamma - \alpha)_\varrho$ , ferner durch die Dispersion des Axenwinkels:  $v > \varrho$  (Axe  $A$  ist stark dispersiert, die Axe  $B$  nur wenig) und durch die kleine Auslöschungsschiefe.

Aus der Erscheinung, daß die gleichen Bestandteile ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) in verschiedenen Reihen einen verschiedenen Einfluß auf die optischen Eigenschaften der Krystalle ausüben, läßt sich schließen, daß diese Bestandteile nicht als einfache Silicate, sondern als compliciertere Verbindungen an der Constitution des Amphibols teilnehmen. Jede Verbindung scheint ihre Eigenfarbe zu haben: Grunerit ist blaßgelblich, gemeine Hornblende grün, Glaukophan blauviolett. Zwischen der Dispersion der Doppelbrechung und der Absorption ist ein deutlicher Zusammenhang ersichtlich, wie aus dem Vergleiche der basaltischen und der gemeinen Hornblende hervorgeht. Die Erklärung dieser Abhängigkeit ergibt sich, wenn man den starken Pleochroismus dieser Mineralien und die Regel, daß die Brechungsindices in der Nähe des Absorptionsgebietes rasch steigen, berücksichtigt.

In der basaltischen Hornblende liegt das eine Absorptionsmaximum für  $\parallel c$  schwingende Strahlen nahe im Ultraviolett, die Absorption der parallel  $a$  schwingenden Strahlen ist dagegen im blauen Gebiete noch sehr gering; folglich wächst der Brechungsindex  $\gamma$  mit abnehmender Wellenlänge rascher und man hat  $(\gamma - \alpha)_v > (\gamma - \alpha)_\varrho$ .

Die gemeinen und alkalihaltigen Hornblenden sind parallel der Schwingungsrichtung  $c$  fast nur für blaue Farben durchsichtig, in der Schwingungsrichtung  $a$  werden nur gelbe Strahlen wenig absorbiert, folglich steigt hier im Gebiete des roten Spectrums  $\gamma$  langsamer, und es ist  $(\gamma - \alpha)_q > (\gamma - \alpha)_v$ .

Es ist bemerkenswert, daß einer Anzahl von Regeln, welche Wülfing für die Diopsid-Hedenbergitreihe gefunden, ganz analoge in der Tremolit-Aktinolithreihe entsprechen, z. B. Dispersion derjenigen Bisectrix, welche der Axe  $c$  näher liegt, ist  $c : c_q > c : c_v$ , wichtiger Unterschied gegenüber dem Aegirin (hier Arfvedsonit), bei welchem  $c : a_v > c : a_q$ .

Ref.: St. Kreutz.

**14. H. Tertsch** (in Wien): **Krystalltrachten des Zinnsteines** (Denkschr. d. math.-naturw. Kl. d. k. Akad. d. Wiss. Wien 1908, 84, 563—623. Mit 3 Tafeln und 28 Textfiguren).

Der Verf. untersucht in präciser Weise die Tracht der Cassiteritkrystalle nach der Becke'schen Methode durch Ermittlung der Centraldistanzen und berücksichtigt dabei den Einfluß der Zwillingsbildung auf die Ausbildungsart der Einzelindividuen. Zur Ableitung der Centraldistanzen der Grundflächen genügen drei Kopfbilder: auf  $\{100\}$ ,  $\{010\}$  und  $\{001\}$ , die man aus den direct gemessenen Kantenlängen ableiten kann. Fast für jede Stufe ist eine besondere Ausbildung der Krystalle charakteristisch. Aus den Mittelwerten der Centraldistanzen wird die Form eines Modellkrystalls abgeleitet, die Zusammenfassung der Centraldistanzen der Krystalle aus mehreren Stufen zu charakteristischen Typen läßt sich nur selten durchführen.

Im allgemeinen werden sieben Trachttypen von Einzelkrystallen unterschieden: 1) prismatischer Grundtypus: Cornwall, Böhmen; 2) kubischer Grundtypus: die Centraldistanzen der Flächen  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{210\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{111\}$  sind hier ungefähr gleich: Böhmen; 3) prismatisch säulenförmiger Typus: Cornwall; 4) prismatisch kubischer Typus: Böhmen; 5) pyramidaler Typus: Cornwall; 6) pyramidal oktaëdrischer Typus; die Centraldistanzen von  $\{101\}$  und  $\{111\}$  nahezu gleich: Böhmen, Stoneham; 7) plattenförmiger Typus: Pitkäranta.

Für das Cornwaller Vorkommen ist charakteristisch, daß an den ziemlich seltenen Zwillingen das Knie versenkt ist; solche werden Kopfzwillinge genannt. Unter den böhmisch-sächsischen Krystallen fehlt dagegen diese Ausbildungsart, an den hier recht häufigen Zwillingen ist das Knie nach außen gekehrt: Kniezwillinge.

Durch gesetzmäßige Verzerrung nehmen die Zinnsteinkrystalle monoklinen Habitus an. Zwei Arten gesetzmäßiger Verzerrung lassen sich unterscheiden: die »Zwillingsverzerrung« und die »Lagenverzerrung«. Die Verzerrung der Zwillingskrystalle läßt sich stets auf beschleunigtes Wachstum längs der Zwillingsgrenze in der Richtung einer gemeinsamen Kante (II. Bisectrix) zurückführen.

Als »Lagenverzerrung« wird eine Verzerrung bezeichnet, die oft bei einfachen Krystallen angetroffen wird, wenn nur ein Flächenpaar, z. B.  $\{010\}$  senkrecht zur Unterlage steht, die Hauptaxe aber geneigt ist. Die Erklärung der Lagenverzerrung ist in der ungleichmäßigen Circulation der Concentrationsströmungen zu suchen, die den schief gestellten Krystall nicht allseitig umfließen können, so wie dies bei normal zur Unterlage aufsitzenden geschieht.

Der Verf. findet ferner, daß »die Lagen- und Zwillingsverzerrung sich nur durch ihre verschiedene Intensität unterscheiden, sonst aber völlig gleichartig sind«. (Zwillingsverzerrung tritt aber auch dort auf, wo keine Lagenverzerrung,

trotz günstiger Umstände, zu beobachten ist, wie man z. B. an Calcitstufen häufig zu beobachten Gelegenheit hat. Der Ref.)

Was Zwillingsverzerrung anbetrifft, so findet der Verf. im allgemeinen die Regel bestätigt, daß im einspringenden Zwillingwinkel die Centraldistanzen mit der Annäherung der Flächennormalen an die II. Bisectrix zunehmen. Betrachtet man aber die »reducirten Centraldistanzen«, d. h. vergleicht man die Wachstumsgeschwindigkeit derselben Richtungen am Zwillings- und am einfachen Krystall, so zeigt sich, daß hier spezifische Eigentümlichkeiten mancher Flächen (Netzdichtigkeit) zu berücksichtigen sind, indem sie sich am Zinnstein besonders stark geltend machen.

Die Hauptursache der Trachtverschiedenheiten der einfachen Krystalle liegt in Lösungsgeossen; als besonders stark wirkende betrachtet der Verf. die mitkrystallisierten Erze und den Quarz.

Die Prismenzone ist äußeren Einflüssen gegenüber sehr empfindlich, dagegen ist die Pyramidenzone  $[(010):(111)]$  sehr widerstandsfähig.

Für die Bildungsweise gibt der Verf. folgende Regeln an:

Reines Erz  $\left\{ \begin{array}{l} \text{in größerer Menge} \\ \text{in geringerer Menge} \end{array} \right\}$  führt zu  $\left\{ \begin{array}{l} \text{oktaëdrischen} \\ \text{pyramidalen} \end{array} \right\}$  Trachten.

Quarz als Lösungsgeosse veranlaßt säulenförmige und Grund-Typen. Zwillinge sind immer gleich voluminös oder voluminöser als zwei Einzelkrystalle. Lagenverzernte Krystalle sind größer als normale Einzelindividuen. Zwillinge und lagenverzernte Krystalle zeigen die Tendenz allseitig gleichmäßiger Ausbildung.

Zur Verwirklichung dieser Tendenz treten Wachstumsänderungen (gesetzmäßige Verzerrungen) auf. Diese erfolgen fast ausschließlich in der Prismenzone, weshalb diese als die »empfindliche« Zone bezeichnet wird.

Die »Empfindlichkeit« der Zone ist an das Vorhandensein der Spaltflächen geknüpft.

Die gesetzmäßigen Zwillingsverzerrungen in der empfindlichen Zone beschränken sich auf die Nähe der Zwillingsgrenze und auf jene Flächen, deren Normalen mit der II. Bisectrix kleine Winkel bilden und mit ihr convergieren.

Die Pyramiden verhalten sich unempfindlich trotz eventueller günstiger Lage (Visier), ausgenommen, wenn die Prismen völlig fehlen.

Die für verschiedene Stufen und Vorkommen ermittelten charakteristischen Centraldistanzen sind in einer Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

Ref.: St. Kreutz.

**15. J. Morozewicz** (in Krakau): Über Hatchettin von Bonarka bei Krakau (Bull. de l'Acad. d. Sc. Cracovie 1908, 1067—1072).

Der untersuchte blätterige Hatchettin bildet kleine Nester in kretaceischen Mergeln bei Bonarka unweit von Krakau. Das Mineral zeigt folgende Eigenschaften: Chemische Zusammensetzung:

C	85,25 %
H	14,59
<hr/>	
	99,84 % (Analytiker: Kozniewski).

Molekulargewicht:  $M = 554$  (von L. Bruner bestimmt).

Schmelzpunkt:  $79,4^{\circ}$  (scharf).

Formel:  $C_{38}H_{78}$ . Spec. Gewicht 0,961.  $H = 1$ .



Die Krystalle sind nach einer Ebene vollkommen spaltbar.

Optisches. Das Mineral ist perlweiß, in dünnen Blättchen vollkommen durchsichtig. Brechungsindices für *Li*-Licht:

$$\alpha = 1,518, \beta = 1,523, 2V_{\gamma} = 32^{\circ} 3' (Li), 33^{\circ} 3' (Na), 33^{\circ} 21' (Tl), \\ \gamma \text{ (berechnet)} = 1,588, \gamma - \alpha = 0,07$$

(an homogenen Blättchen gemessen). Die erste Mittellinie *c* steht senkrecht zum Blätterbruch. An dickeren Schichten erhält man für den Axenwinkel gewöhnlich kleinere Werte, der Axenwinkel kann sogar durch Compensation der Doppelbrechung ( $\beta - \alpha$ ) zu  $2V = 0$  sinken; der Hatchettin besteht also aus sehr dünnen Blättchen, welche die Spaltfläche (und die erste Mittellinie) gemein haben, sonst aber um verschiedene Winkel gedreht sind.

Aus den optischen Eigenschaften, und zwar aus der disymmetrischen Verteilung der isochromatischen Curven, sowie aus der zur Spaltfläche senkrechten Lage der ersten Mittellinie *c* ergibt sich, daß der Hatchettin rhombisch kristallisiert.

Die optische Untersuchung zeigt ferner, daß der Ozokerit von Boryslaw aus einem Gemenge von Hatchettin mit einem stark doppelbrechenden Körper (Kohlenwasserstoff) besteht. Die Structur des Ozokerits ist stengelig, wobei die Stengel zu den Salbändern der Gänge senkrecht stehen.

Schmelzintervall:  $70^{\circ}$ — $83^{\circ}$ .

Ref.: St. Kreutz.

#### 16. J. Niedzwiedzki (in Lemberg): Über Bernsteine aus den galizischen Karpathen (Kosmos 1908, 33, 529—535).

Der Verf. beschreibt einige neue Bernsteinfunde aus der eocänen Formation der galizischen Ost-Karpathen und macht darauf aufmerksam, daß der mächtigen baltischen Bernsteinprovinz ein ebenfalls breit ausgedehntes Gebiet von Bernsteinvorkommen in den rumänischen und galizischen Ost-Karpathen gegenübersteht. Ob die beiden Gebiete nur Teile einer und derselben botanischen Provinz oder, ob sie voneinander unabhängig sind, ist vorläufig noch eine offene Frage.

Bei Delatyn in Ost-Galizien haben sich im bituminösen Thonschiefer der oberoligocänen Menilit-Schieferformation einige Bernsteinstücke vorgefunden, deren größtes ca. 1 kg Gewicht erreichen dürfte. Die Substanz ist durchsichtig mit lichtgelber Farbe, stellenweise bräunlichgelb und im reflectierten Lichte schmutzigrün.  $H = 2$ — $2,5$ . Spec. Gewicht 1,044. Chemische Zusammensetzung: *C* 79,93%, *H* 10,03, *O* (als Rest) 10,04. Kein Schwefelgehalt (Analytiker: W. Syniewski). Weil. O. Helm bestimmte in ganz durchsichtiger Probe 0,74%, in bräunlicher 1,67% Bernsteinsäure.

Vom Succinit unterscheidet sich das Mineral durch um 1,3% größeren Gehalt an *C*, die Abwesenheit von *S* und den äußerst kleinen Gehalt an Bernsteinsäure. Im Rumänit ist stets Schwefel vorhanden.

Für die beschriebene Mineralart, als Varietät des baltisch-karpathischen Succinit-Bernsteines, wird der Name: »Delatinit« vorgeschlagen.

Ref.: St. Kreutz.

#### 17. J. E. Hibschi (in Tetschen a./Elbe): Geologische Karte des böhmischen Mittelgebirges, Blatt VII (Teplitz-Boreslau) (Tscherma's min. u. petr. Mitt. Wien 1908, 27, 1—104. Mit einer Karte und 12 Textfiguren).

In dieser detaillierten geologisch-petrographischen Arbeit ist ein Abschnitt

auch den Mineralvorkommen des Kartengebietes gewidmet. Folgende Mineralien sind aus dieser Gegend bekannt: Albit, Analcim, Aragonit, Augit, Baryt, Bergseife, Biotit, Bittersalz, Calcit, Dolomit, Eisenvitriol (auf den Klüften der im Contacte mit Basalt verkoksten Braunkohle), Fluorit, Gyps, Hainit, Hornstein, Hyalith, Iddingsit, Korund, Magnetit, Natrolith, Olivin, Opal, Phillipsit, Quarz, Rubellan, Sphärosiderit, steatitartige Substanzen, Thomsonit, Titanit.

Honiggelbe Barytkrystalle: {010}, {101} treten als thermale Bildung in den Klüften des Teplitz-Schönauer Quarzporphyrs auf. In der Quellspalte des Neubades in Teplitz-Schönau sind die Krystalle blau gefärbt.

Die am Sandberge östlich von Teplitz-Schönau und auch in der Franz Josephstraße nachgewiesene Fluoritisierung des Quarzporphyrs resp. der ihn überlagernden cenomanen Sandstein- und Conglomeratschichten ist der Einwirkung des fluorhaltigen Thermalwassers zuzuschreiben. Die Umwandlung ist nur an Spalten zu beobachten, öfters tritt neben Fluorit auch Baryt und Quellocker auf.

Die Teplitzer Thermen werden vom Verf. als juvenile Wässer angesehen, die in den Klüften des Quarzporphyrs emporsteigen. Folgende Tatsachen sprechen für die Richtigkeit dieser Auffassung: zwischen den Spalten des Quarzporphyrs scheint in der Tiefe kein Zusammenhang zu bestehen, ferner das Eindringen von tertiären Eruptivgesteinen in das Spaltensystem, Einwirkung vulkanischer Dämpfe auf den Quarzporphyr, Absatz von Baryt, Hornstein und Fluorit aus den Spaltenwässern, schließlich der Gehalt an Chloriden, Fluor und Sulfaten im Thermalwasser.

Das Aufsteigen des juvenilen Wassers ist also als letzte Phase der vulkanischen Tätigkeit der tertiären Eruptivperiode zu betrachten.

Ref.: St. Kreutz.

---

## XIV. Mineralogische Notizen.

Von

J. E. Pogue in Washington.

### 1. Gold- und Bleiglanzkrystalle in Verwachsung mit einem Würfel von Pyrit.

Ein Beispiel einer eigenartigen Verwachsung bietet ein großer Pyritwürfel aus dem U. S. Nationalmuseum, welcher mit Goldkrystallen besetzt und teilweise von Bleiglanzblättchen bedeckt ist. Der Würfel (Kantenlänge 54 mm) trägt auf seinen gestreiften Flächen etwa 130 Goldkryställchen; den vierten Teil der Oberfläche bedeckt Bleiglanz. Das Mineral stammt aus dem Snettisham-District, nahe bei Juneau, im südöstlichen Teil von Alaska. Drei weitere ähnliche Stücke waren 1909 auf der Seattle Exposition ausgestellt.

Am Pyritkrystall sind vier Würfelflächen gut ausgebildet. Die Combinationsstreifung ist eine deutliche; die linienartigen Erhöhungen und Vertiefungen sind ziemlich breit und die ersteren lassen insbesondere eine Begrenzung durch Flächen von  $\{100\}$  und  $\{210\}$  erkennen. Einzelne Streifen erstrecken sich nur teilweise über die ganze Fläche und sind dann an den Enden durch Oktaëderflächen abgegrenzt.

Die Goldkrystalle erscheinen vorwiegend auf einer Fläche und sind teilweise in den Pyrit eingewachsen. Eine bestimmte Orientierung gegen den Würfel lassen sie nicht erkennen. Ihr mittlerer Durchmesser beträgt 4 mm; die Flächen sind schwach convex und die Kanten nicht sehr scharf. Es konnten mit Hilfe einer Lupe die folgenden Formen festgestellt werden:  $\{100\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{211\}$  oder  $\{311\}$ . Nicht ganz sicher ist ein Hexakisoktaëder, möglicherweise  $\{48.10.4\}$ . Die gewöhnlichen Combinationen sind das Oktaëder, Oktaëder mit Würfel, Dodekaëder mit Oktaëder, Oktaëder mit Ikositetraëder.

Bei dem aufgewachsenen Bleiglanz kann man nach Ausbildung und Orientierung drei Typen unterscheiden:

Ein kleiner Teil der Krystalle zeigt das gewöhnliche Aussehen. Eine Spaltfläche liegt parallel einer Würfelfläche des Pyrits; die Streifung auf der letzteren ist parallel einer Diagonalen der Spaltfläche.

Andere Bleiglanzkrystalle, etwa ein Viertel, sind tafelig nach einer Oktaëderfläche, welche gewöhnlich der Würfelfläche des Pyrits parallel liegt. Die Oktaëderfläche selbst ist sechsseitig umgrenzt.

Die Mehrzahl der Bleiglanzkrystalle ist tafelig nach einer Würfelfläche mit verschiedener Orientierung mit Rücksicht auf den Pyritkrystall.

Es können Würfelflächen von Bleiglanz und Pyrit parallel liegen. Als Umgrenzung erscheinen am Bleiglanz noch schmale Oktaëderflächen; bisweilen erscheinen diese Krystalle verlängert in der Richtung der Kante gegen die Oktaëderfläche. In anderen Fällen sind zwei Würfelflächen am Bleiglanz gleich geneigt gegen die Pyritfläche.

Einzelne Bleiglanzstückchen zeigten eine secundäre Spaltbarkeit nach einer Oktaëderfläche. In der Richtung einer Oktaëderfläche erscheinen treppenartig angeordnet winzige Bleiglanzwürfel, an deren Ecken winzige dreiseitige Oktaëderflächen sich vorfinden.

Die eigentlichen Spaltflächen lassen bei sehr starker Vergrößerung eine feine complicierte Streifung erkennen. Zwei Systeme feiner Linien gehen parallel den Würfelkanten, ein drittes bisweilen noch parallel den Diagonalen. Deutlicher treten gekrümmt verlaufende Vertiefungen hervor, in ihrer herrschenden Richtung vorwiegend parallel und diagonal zu den Würfelkanten.

Was die Bildung der beschriebenen Paragenese betrifft, so entstanden jedenfalls auf einem schon vorhandenen Pyritkrystall zunächst die Goldkryställchen, dann stellte sich etwas Chalkopyrit und schließlich Bleiglanz ein, während daraufhin der Pyritwürfel noch etwas weiter wuchs.

## 2. Sand-Baryt von Kharga, Ägypten.

Calcit-, Gyps- und Barytkrystalle schließen bekanntlich oft beträchtliche Mengen von Sand ein. Es wurden bisher folgende Vorkommen beschrieben:

Sand-Calcit von Fontainebleau. Lassone, Mem. Acad. Roy. Paris 1775, 65;

Haüy, *Traité de Minéralogie* 1822, 1, 424.

Sand-Calcit von Bad Lands in South Dakota. Penfield und Ford, *Am. Journ. Sci.* 1900, 9, 352; diese *Zeitschr.* 33, 543.

Barbour, *Bull. Geol. Soc. Amer.* 1904, 12, 465; *Am. Journ. Sci.* 1902, 14, 451.

Sand-Gyps aus Sussex, Neubraunschweig. *Am. Journ. Sci.* 1863, 35, 213.

Sand-Gyps von Carcote, Bolivia. *Verh. Ver. Santiago, Chile*, 1892, 2, 238.

Sand-Baryt von Tetschen in Böhmen. A. E. Reuß, *Lotos, Zeitschr. f. Naturw. Prag* 1853, 3, 72.



- Sand-Baryt aus der Wetterau und anderen Gegenden Deutschlands. Bischof, *Chemische Geologie* 1854, **1**, 433; Delkeskamp, *Notizbl. Ver. Erdkunde* 1900, **21**, 47; *Zeitschr. f. Naturw. Halle* 1902, **75**, 185.
- Barytischer Sandstein von Dürkheim, Rheinpalz. Laspeyres, *Zeitschr. d. deutschen geol. Ges.* 1868, **20**, 174.
- Sand-Baryt aus der lybischen Wüste. K. A. Zittel, *Palaeontographica* 1883, **30**, 121.
- Barytsandstein von Nottingham, England. Clowes, *Proc. Roy. Soc.* 1889, **46**, 363; 1899, **64**, 374.
- Sand-Baryt von Tetschen-Bodenbach. Polak, *Sitz.-Ber. deutsch. naturw.-med. Ver. Lotos, Prag* 1897, **17**, 78.
- Barytsandstein von Bidston Hill, England. Moore, *Proc. Liverpool Geol. Soc.* 1898, **8**, 241.
- Barytsandstein von North Staffordshire. C. B. Wedd, *Geol. Mag.* 1899, **6**, 508.
- Barytsandstein von der Dakhla-Oase, Ägypten. H. J. L. Beadnell, *Egypt. Geol. Surv. Rept.* 1904.
- Sand-Baryt von Muskogee, Oklahoma. H. W. Nichols, *Publ. Field Col. Mus., Geol. Ser.*, 1900, publ. 144, **3**, 34.

Der Sand-Baryt, welcher im folgenden beschrieben werden soll, stammt von der Kharga-Oase in der lybischen Wüste. Es liegen davon 85 Handstücke vor, deren Durchmesser 49—70 mm beträgt. Baryt und Sand machen je die Hälfte ungefähr aus; die Oberfläche erscheint zuckerartig feinkörnig; als einzige Krystallfläche erscheint die Basis {001}, während die Umgrenzung mehr oder minder gerundet ist.

Im einfachsten Falle erscheinen die Handstücke als rundliche flache Tafeln. Es können sich aber auch mehrere solche Tafeln gegenseitig durchdringen, wobei die *b*-Axe offenbar gemeinsam ist. Es sind gewissermaßen gegen eine Grundtafel die anderen nach zwei Richtungen hin geneigt. Der Neigungswinkel ist gewöhnlich 30°, doch kommen auch Werte von 42° und 45°, auch solche von 65°, 70° und selbst 90° vor. Zu diesen Platten, welche also um die gemeinsame *b*-Axe gegeneinander gedreht sind, können nun noch solche von anderer Neigung treten. So können gegen die Grundplatte unter 30° ca. nach Art einer Rosette drei Systeme von Platten geneigt sein, die ihrerseits wieder 420°—450° miteinander bilden. Auch vierseitige Rosetten kommen vor, wobei die Neigung je zweier gegenüberliegender Platten gegen die Grundtafel annähernd gleich ist. Seltsame Formen entstehen, wenn die Platten miteinander ganz unregelmäßig verwachsen sind. Sehr regelmäßige Rosetten, welche dadurch zustande kommen, daß mit zunehmender Drehung der einzelnen geneigten Platten auch ziemlich regelmäßig die Neigung zunimmt, kommen vor, sind aber selten. Zwei einzelne Rosetten können wieder nebeneinander liegend verwachsen sein. Eine ungewöhnliche radiale Anordnung entsteht, wenn von einem Punkt aus nach allen Richtungen stark verlängerte Platten sich anordnen. Zwei einzelne flache Stücke sind äußerlich aus kugeligen

Massen zusammengesetzt und die Oberfläche der concretionären Massen weist deswegen kugelige Erhöhungen dicht nebeneinander liegend auf.

Mikroskopisch läßt sich folgendes feststellen. Ein Schnitt parallel zur Basis zeigt in einer einheitlich auslöschenden Barytmasse mit deutlich erkennbarer Spaltbarkeit zahlreiche Quarzkörner mit einem Durchmesser von  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  mm und etwas gelben Limonit; die Sandkörner berühren sich selten. Bei den Durchdringungen löschen die beiden Individuen für sich einheitlich aus. Bei den zuletzt genannten concretionären Massen ist die Auslöschung der Barytteilchen undulös und die einzelnen Teilchen selbst ohne jede bestimmte gegenseitige Anordnung.

Der Gehalt an Sand schwankt zwischen 44% und 53%. Aus dem spec. Gewicht 3,26 berechnet sich die Zahl 53,5%.

---

## XV. Wismuthocker von San Diego Co., Californien.

Von

W. T. Schaller in Washington.

---

Im folgenden werde ich verschiedene Vorkommen von Wismuthocker beschreiben; das Material stammt aus Gruben in San Diego Co., welche Lithiummineralien liefern. Metallisches Wismuth findet man nur spärlich primär auf verschiedenen Pegmatitgängen, welche edlen Turmalin, Lepidolith usw. geliefert haben. Das Metall bildete vielmehr mehrfache secundäre Umwandlungsproducte und auf diese bezieht sich die folgende Abhandlung. Ähnliche Wismuthockervorkommen haben bereits Kunz<sup>1)</sup> und Schaller<sup>2)</sup> beschrieben; Rogers<sup>3)</sup> erwähnt Bismit in deutlichen Krystallen, identisch mit jenen des künstlichen Wismuthoxyds  $Bi_2O_3$ ; analytisch ist die Identität allerdings nicht festgestellt und nach dem folgenden ist es überhaupt fraglich, ob das Material Wismuthoxyd  $Bi_2O_3$  ist.

Die ockerartigen grauen, gelben oder grünen pulverigen Oxydationsproducte überziehen Quarz und andere Mineralien der Pegmatitgänge, gewöhnlich nur in sehr geringen Mengen. Sie zeigen unter dem Mikroskop keine deutliche Krystallisation und sind nicht durchsichtig; jedoch deutet nichts auf eine Inhomogenität hin.

**Gelber Wismuthocker, Stewart-Mine.** Das gelbe Pulver bildet in der Stewart-Mine bei Pala den herrschenden Ocker; unsere Handstücke lieferten fast ein Gramm. Die qualitative Prüfung ergab als unlöslichen Rückstand Quarz und Feldspat; in Lösung gingen neben Wismuth und Vanadin ganz wenig Kieselsäure, Thonerde und Kalk. Im geschlossenen Rohre ging etwas Wasser weg;  $CO_2$  konnte nicht nachgewiesen werden.

---

1) Amer. Journ. Sci. 1903, (4) 16, 398. Ausz. diese Zeitschr. 41, 197.

2) Science 1904, 19, 266.

3) School of Mines Quart. 1910, 31, 208.

Die quantitative Analyse ergab:

$Bi_2O_3$	64,43	0,139 oder $2 \times 0,0695$
$V_2O_5$	42,11	0,067 > $1 \times 0,067$
Gangart, lösl. in $HNO_3$	2,27	
» unlösl. in $HNO_3$	47,63	
$H_2O$ bei $107^\circ$	0,32	
$H_2O$ » $240^\circ$	0,24	0,204 > $3 \times 0,068$
$H_2O$ beim Glühen	3,43	
	<hr/> 100,43	

Die Verhältniszahlen passen zur Formel  $3H_2O \cdot 2Bi_2O_3 \cdot V_2O_5$  oder  $BiVO_4 \cdot Bi(OH)_3$ , was einem basischen Wismuthvanadat entspricht; die Structur wäre nach Prof. Clarke



Nach den später mitzuteilenden Ergebnissen liegt jedoch ein Gemenge vor, bestehend aus Wismuthvanadat und Wismuthhydroxyd.

**Gelber Wismuthocker, Pala Chief-Mine.** Im Aussehen ist diese Probe der ersten sehr ähnlich; aber die Zusammensetzung ist verschieden und entspricht dem Wismuthvanadat  $BiVO_4$ , als Mineral Pucherit genannt. Die Analyse (0,2 g) ergab:

$Bi_2O_3$	66,14	0,143
$V_2O_5$	25,80	0,142
Unlösl. Gangart	7,37	
$H_2O$ bei $107^\circ$	0,24	
$H_2O$ » $240^\circ$	0,32	
$H_2O$ beim Glühen	0,84	
	<hr/> 100,68	

Die Verhältniszahlen entsprechen genau der Formel  $Bi_2O_3 \cdot 2V_2O_5$ . Damit finden wir auch zum ersten Male Pucherit in den Vereinigten Staaten und zum ersten Male auch in dichtem Zustand. Der geringe Wassergehalt bei  $107^\circ$  stammt von unlöslicher Gangart. Dichter Pucherit findet sich wahrscheinlich auch auf der Tourmalin Queen-Mine, Pala, aber in ganz geringer Menge.

**Grauer Wismuthocker, Stewart-Mine.** Ein Quarzstück dieses Fundortes zeigte einen grauen Überzug mit eingesprengten gelben Butzen. Aus dem mit dem Messer abgelösten Materiale konnten nur 0,0953 g reine Substanz gewonnen werden. Die Analyse dieser geringen Menge ergab die folgenden Werte:



$Bi_2O_3$	64,9
$V_2O_5$	0,8
Gangart, lösl. in $HNO_3$	9,5
» unlösl. in $HNO_3$	13,5
$H_2O$ bei $107^\circ$	0,4
$H_2O$ » $240^\circ$	0,3
$H_2O$ beim Glühen	11,4
	<hr/> 100,8

Die geringe Vanadinmenge rührt jedenfalls von etwas beigemengtem Pucherit her, was auch die vereinzelt gelben Butzen des ursprünglichen Überzuges andeuten. Es liegt also jedenfalls in dem grauen Ocker ein Wismuthhydroxyd vor; ein geringer Teil des Wassers gehört jedenfalls zur löslichen Gangart, welche vielleicht ein dem Halloysit<sup>1)</sup> (mit 19%  $H_2O$ ) ähnlicher Thon ist. Man darf mindestens 3%  $H_2O$  für die Gangart annehmen; dann erhält man durch Umrechnung:

$Bi_2O_3$	64,9	$0,140 - 0,004 = 0,136 = 1,0$
$V_2O_5$	0,8	$0,004 - 0,004$
$H_2O$ (Ocker)	9,4	$0,506 = 0,506 = 3,7$
$H_2O$ (Gangart)	3,0	
Gangart	23,0	
	<hr/> 100,8	

Dies würde auf die Formel  $Bi_2O_3 \cdot 3H_2O$  führen. Der graue Ocker waren ein Wismuthhydroxyd  $Bi(OH)_3$  und der gelbe Ocker der Stewart-Mine ein Gemenge von  $Bi(OH)_3$  und  $BiVO_4$ .

In ähnlicher Weise sind die meisten übrigen Proben aus der genannten Gegend überhaupt ihrem Aussehen nach als solche Gemenge aufzufassen. Sie sind sicher nicht Bismut  $Bi_2O_3$ . Vanadin konnte ich qualitativ noch nachweisen in Proben aus der Tourmalin Queen-Mine bei Pala und aus der Victor-Mine bei Rincon, ferner in allen gelben Proben aus der Stewart-Mine. Das Vanadin stammt wahrscheinlich aus dem benachbarten veränderten Gabbro.

Bei der Analyse verfuhr ich folgendermaßen: das Mineral wurde im Porzellanschiffchen erhitzt auf eine bestimmte Temperatur bis zur Gewichtsconstanz und schließlich schwach geglüht. Der Wassergehalt ergab sich so als Glühverlust. Der Rückstand wurde in Salpetersäure gelöst und das Unlösliche getrennt. Das Wismuth fällt ich mit Schwefelwasserstoff; nach Überführung in das Carbonat wurde es als  $Bi_2O_3$  gewogen. Die vereinigten Filtrate wurden eingedampft und Vanadin mitsamt der löslichen

1) Amer. Journ. Sci. 1904, (4) 17, 491. Ausz. diese Zeitschr. 42, 289.

Gangart gewogen. Dann entfernte ich das Vanadin im trockenen Chlorwasserstoffstrom; Vanadinoxchlorid wurde in Wasser aufgefangen, um, nach der Reduction, mit Kaliumpermanganat titriert zu werden. Die lösliche Gangart, welche beim Behandeln im Salzsäurestrom zurückblieb, hauptsächlich Kieselsäure, Thonerde und Kalk, wurde ebenfalls geglüht und gewogen.

**Zusammensetzung des Bismits.** Als Beweis für die Existenz eines natürlichen wasserfreien Wismuthoxyds kommen nur zwei Analysen aus der Literatur in Frage: die eine Analyse stammt von Suckow<sup>1)</sup>; darnach ist die Zusammensetzung 96,5%  $Bi_2O_3$ ; 4,5  $As_2O_3$ , 2,0% braunes Eisenoxyd. In einem zweiten Falle fand Carnot<sup>1)</sup> 96,70%  $Bi_2O_3$  neben acht anderen Bestandteilen (z. B. 0,95%  $H_2O$ , ferner  $SO_3$ ,  $HCl$ ,  $CO_2$  usw.). Es erscheint sehr zweifelhaft, ob  $Bi_2O_3$  überhaupt in der Natur vorkommt, zumal die Krystallform der zuerst beschriebenen natürlichen Krystalle mit den künstlichen nicht übereinstimmt<sup>2)</sup>, während bei den Angaben von Rogers der Mangel eines Nachweises der chemischen Identität Zweifel verursacht.

Wir können also unsere Ergebnisse in folgender Weise zusammenfassen:

Die Existenz eines natürlichen wasserfreien Wismuthoxydes  $Bi_2O_3$  ist nicht sicher festgestellt.

Natürlicher Wismuthocker in reinem Zustand ist mit größerer Wahrscheinlichkeit ein Wismuthhydroxyd.

Die verschiedenen Wismuthocker von San Diego Co. sind entweder ein Wismuthhydroxyd oder -vanadat (Pucherit) oder Gemenge dieser beiden.

---

1) Literatur bei C. Hintze, Handbuch der Mineralogie 1904, **1**, 1246.

2) Amer. Journ. Sci. 1910, (4) **29**, 173. Diese Zeitschr. 1910, **48**, 16.

## XVI. Natronamblygonit, ein neues Mineral.

Von

W. T. Schaller in Washington.

---

Wie der Name andeutet, ist der Natronamblygonit ein natronhaltiger Amblygonit oder ein Hydrofluorphosphat von Aluminium und Natrium, wobei Natrium zum Teil durch Lithium vertreten ist.

Das Mineral stammt aus einer großen pegmatitischen Masse und wurde 1908 vier Meilen nordwestlich von Canon City, Colorado, gefunden. Sterrett<sup>1)</sup> hat in diesem Pegmatit Lithiummineralien — Lepidolith und roten Turmalin — gefunden; ihm und Herrn J. D. Endicott verdanke ich die Möglichkeit, den Fundort besuchen zu können. Das Vorkommen findet sich in einem niedrigen ovalen Hügel, wo ein Pegmatit gepreßten Biotit- und Hornblendegneiß durchsetzt. Turmalin und Lepidolith findet man reichlich, wenn auch eigentliche Blasenräume fehlen.

Außer dem Natronamblygonit findet man Turmalin in schwarzen, roten oder grünen Krystallen. Eigentliche Endflächen fehlen. Ein dunkelgrüner, fast schwarzer Kern neben einer roten äußeren Schicht scheint für unseren Fundort etwas gewöhnliches zu sein. Kleine bläuliche Krystalle und einige größere grün gefärbte findet man auch in Muscovit. Muscovit und Lepidolith finden sich in großen Mengen. Der Lepidolith bildet schuppige Massen, auch größere Tafeln und krystallinische Aggregate von rötlicher Farbe. Albit erscheint tafelig oder in Gruppen kleinerer Krystalle. Quarz und Kalifeldspat sind dicht, ebenso das einzige gefundene Natronamblygonitstück.

Das Handstück des neuen Minerals (Größe  $7 \times 5 \times 3$  cm) besteht aus einer Natronamblygonitmasse mit Spaltrissen, umgeben von Feldspat und Lepidolith.

---

4) Mineral Resources 1908, U. S. Geol. Surv. 1909, 44:

Lepidolith durchsetzt das neue Mineral in kleinen Adern; ähnlich findet man kleine Einschlüsse von Albit und rotem Turmalin.

Es existieren drei Spaltrichtungen, eine davon tritt deutlicher hervor. Sieht man durch eine Platte nach dieser Richtung, dann schneiden sich die anderen Spaltrisse unter  $70^\circ$ . Härte 5,5; spec. Gewicht 3,04—3,06; Glanz glasartig bis fettig; Farbe grauweiß, durchscheinend bis undurchsichtig am Handstück.

Mikroskopisch erkennt man Einschlüsse von Quarz, Feldspat und Glimmer und einen kaolinartigen Staub. Zwei Richtungen einer polysynthetischen Zwillingsbildung, welche sich unter  $86^\circ$  durchschneiden und einen Winkel mit den Spaltrissen bilden, treten deutlich hervor. Die beste Spaltfläche ist nahezu senkrecht zu einer Mittellinie; man erkennt ein zweiaxiges Bild mit großem Axenwinkel und negativer Doppelbrechung.

Das Mineral schmilzt leicht vor dem Lötrohr ohne Knistern und mit schwachem Aufschäumen zu einem opaken weißen Email. Die Flamme färbt sich gelb, wodurch man das Mineral auf einfache Weise von dem gewöhnlichen Amblygonit unterscheiden kann. Im geschlossenen Rohre geht Wasser weg und dann schmilzt das Mineral, ohne zu knistern, zu einem festhaftenden Email.

Zur Analyse wurde das Material sorgfältig ausgesucht. Die endgültige Probe sank in Thoulet'scher Lösung von 3,04 Dichte und schwamm oben beim spec. Gewicht 3,06. Eine Prüfung auf Beryllium ergab ein negatives Resultat; das Mineral löst sich nur schwer in Schwefelsäure; Ca ließ sich in der Lösung nicht nachweisen.

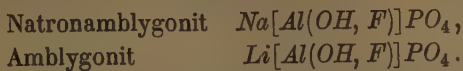
#### Analyse und Verhältniszahlen:

$P_2O_5$	44,35	0,342		1,00
$Al_2O_3$	33,59	0,329		1,06
$Li_2O$	3,24	0,407	} 0,289	0,93
$Na_2O$	11,23	0,484		
$K_2O$	0,14	0,004		
$H_2O +$	4,78	0,266		0,85
$F$	5,63	0,296		0,47 $F_2$
	402,93			
Minus $O=F$	2,37			
	400,56			

Die Verhältniszahlen liefern die Formel  $P_2O_5 \cdot Al_2O_3 \cdot (Na, Li)_2O \cdot (H_2O, F_2)$  oder  $AlNa(OH)PO_4$ , wobei Natrium teilweise durch Lithium und Hydroxyl durch Fluor vertreten ist. Die Verhältniszahlen für Wasser und Fluor erscheinen etwas hoch; die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich in der Schwierigkeit der Fluorbestimmung; ähnlich hohe Werte findet man auch bei



Penfield<sup>1)</sup> in seinen Analysen des Amblygonits. Die Beziehungen zwischen Natronamblygonit und Amblygonit sind klar:



Mit einer secundären Umwandlung des Amblygonits hat man es hier jedenfalls nicht zu tun. Eine solche Umwandlung haben Carnot und Lacroix<sup>2)</sup> beschrieben; dabei entstand das Mineral Morinit, welches Calcium und Natrium ohne jede Spur von Lithium und weit mehr Wasser und Fluor, als das ursprüngliche Mineral enthält.

---

1) Amer. Journ. Sci. 4879, 18, 295. Ausz. diese Zeitschr. 4, 380.

2) Bull. soc. franç. min. 1908, 31, 149. Ausz. diese Zeitschr. 48, 220.

## XVII. Thaumasit von Beaver County, Utah.

Von

B. S. Butler und W. T. Schaller in Washington.

---

Nordenskiöld<sup>1)</sup> hat zuerst 1878 den Thaumasit aus den Kupfergruben vom Areskutan im Jemtland (Schweden) beschrieben. Später wurde das Mineral von anderen schwedischen Fundorten bekannt, ferner durch S. L. Penfield und J. H. Pratt von Berger's Steinbruch, West-Paterson, New Jersey.

Im Sommer 1909 fand der eine (Butler) von uns das Mineral auf der Old Hickory-Grube der Majestic Copper Company; die nähere geographische Lage ist Rocky Range, Rocky-District, Beaver County, Utah, vier Meilen nordwestlich von der Stadt Milford.

### Geologisches Vorkommen.

Die Gegend, in welcher die Grube liegt, besteht aus wechsellagernden dolomitischen Kalksteinen und Quarziten, wahrscheinlich carbonischen Alters, in welche Monzonit eingedrungen ist. Dabei entstanden gegen den Kalkstein typische Contactbildungen mit Magnetit, Granat und Pyroxen, etwas Pyrit und Chalkopyrit. In der Old Hickory-Grube ist der Kalkstein am Contact in einer Breite von einigen Fuß fast ganz durch Magnetit ersetzt, wozu sich einige Contactsilicate und Sulfide von Kupfer und Eisen gesellen. Mit der Entfernung vom Contact nimmt der Magnetit ab, während die Silicate an Masse zunehmen und schließlich Übergang in den Kalkstein stattfindet. Die Magnetitzone mit den Kupfermineralien Chalkopyrit, Covellin, Chalkosin und Kupfercarbonaten hat das Erz geliefert. In der Nähe der Grube, besonders gegen Norden und Nordwesten, durchsetzen den Kalk Gänge von geringster Mächtigkeit bis zu einem Fuß im Durchmesser, welche aus

---

1) Comptes rendus 1878, 87, 343. Ausz. diese Zeitschr. 3, 327.

dicke, weißem Material mit muscheligen Bruch bestehen. Es ist vorwiegend Magnesiumcarbonat neben Calciumcarbonat. Diese Magnesitadern wurden in der Old Hickory-Grube nicht beobachtet.

Der Abbau erreichte eine Tiefe von 300 Fuß und weist vier Abbausohlen auf. Ein Schacht führt zur tiefsten Abbausohle; von der zweiten Sohle (in einer Tiefe von 100 Fuß am Schacht) führt ein Tunnel nach außen. Der oberste Stollen geht auf ungefähr 125 Fuß Länge durch Magnetkiese. Östlich davon, etwa 10—25 Fuß vom Erzkörper entfernt, geht eine Parallelstrecke in den veränderten Kalkstein. Hundert Fuß südlich vom Schacht geht von dieser Parallelstrecke ein östlich verlaufender Querschlag von 25 Fuß Länge, welcher den Quarzit erreicht. Auf dieser östlichen Strecke und auf dem Querschlag sieht man nun zahlreiche Adern von Papierdünn bis zu einer Mächtigkeit von zwei Zoll, bestehend aus weißem Material. An der nördlichen Seite des Querschlages findet man darin auch Hohlräume mit Krystallen. Das Material besteht aus Quarz und Carbonaten. Ferner findet sich hier noch eine Reihe von Adern, im allgemeinen von Nordost nach Südwest streichend und wiederum durch quer verlaufende Adern verbunden; dieses netzartige Adersystem ist ausgefüllt von Thaumasit.

Die Spalten entstanden erst nach der Contactmetamorphose des Kalksteins; ihre Ausfüllung mit Thaumasit erfolgte noch später. Von Quarz und Carbonaten ist der Thaumasit nicht begleitet; auch fanden sich keine Zeolithe wie bei Paterson; doch dürfte auch bei unserem neuen Vorkommen die Bildung eine ähnliche gewesen sein.

#### Physikalische Eigenschaften und Zusammensetzung.

An unseren Handstücken ist das Mineral fast ganz weiß mit seidenartigem Glanz infolge seiner faserigen Beschaffenheit. Daran und an dem geringen spec. Gewicht 1,85 erkennt man sofort, daß ein nicht gewöhnliches Mineral vorliegt. Unter dem Mikroskop erkennt man dünne Prismen ohne Endflächen. Das Mineral ist ausgezeichnet durch schwache Lichtbrechung und ziemlich hohe Doppelbrechung. Wir fanden für die Lichtbrechung nach der Methode des Eintauchens in verschiedene Flüssigkeiten  $\omega = 1,500$ ;  $\epsilon = 1,464$ . Die Auslöschung erfolgt parallel der Längsrichtung und das Mineral ist wahrscheinlich hexagonal, wie auch für die älteren Vorkommen gefunden wurde. Die Dichte, nach der Schwebemethode bestimmt, ist 1,85, während Penfield den Wert 1,88 fand.

(Hierher die Analyse auf S. 238 oben.)

Die Verhältniszahlen stimmen sehr gut zur Formel  $3CaO.SiO_2.SO_3.CO_2.45H_2O$ ; das Mineral ist nur durch geringe Mengen eines Silicates verunreinigt. Ein Vergleich mit den älteren Analysen zeigt die gleichmäßige Zusammensetzung des seltenen Minerals.

Die Analyse ergab:

$SiO_2$	40,44	0,169	1,06	4
$SO_3$	42,60	0,156	0,98	4
$CO_2$	6,98	0,159	1,00	4
$CaO$	26,84	0,479	3,00	3
$H_2O$	42,97	2,387	14,95	15
$(Al, Fe)_2O_3$	0,20	0,002	0,05	
$MgO$	0,23	0,006		
Alk., $P_2O_5$	Spur	—	—	
	99,93			

	Jemtland, Schweden:	New Jersey:	Utah:	Berechnet:
$SiO_2$	9,70	9,26	10,44	9,64
$SO_3$	13,02	13,44	12,60	12,86
$CO_2$	6,86	6,82	6,98	7,08
$CaO$	27,28	27,13	26,84	27,01
$H_2O$	42,20	42,77	42,97	43,44
$(Al, Fe)_2O_3$	0,16	—	0,20	—
$MgO$	—	—	0,23	—
$Na_2O$	0,11	0,39	Spur	—
$K_2O$	0,08	0,18		—
$P_2O_5$	—	—	Spur	—
$Cl$	0,12	—	—	—
	99,53	99,99	99,93	100,00

## Literatur.

- H. Bäckström, Geol. För. Förh. 1897, **19**, 307. Ausz. diese Zeitschr. **31**, 343.  
 E. Bertrand, Bull. soc. minéral. 1880, **3**, 459. Ausz. diese Zeitschr. **6**, 294.  
 —, Ebenda 1884, **4**, 8. Ausz. diese Zeitschr. **6**, 294.  
 —, Ebenda 1896, **19**, 88.  
 —, Geol. För. Förh. 1887, **9**, 434. Ausz. diese Zeitschr. **15**, 99.  
 E. Cohen, Jahrb. Mineral. 1884, **2**, 22.  
 A. Lacroix, Geol. För. Förh. 1887, **9**, 35. Ausz. diese Zeitschr. **15**, 98.  
 A. M. Lévy und A. Lacroix, Minéral. des Roches 1888, 286.  
 G. Lindström, Öfv. Ak. Stockholm 1878, **35**, 43.  
 A. E. Nordenskiöld, Comptes rendus 1878, **87**, 313. Ausz. diese Zeitschr. **3**, 327.  
 —, Geol. För. Förh. 1880, **5**, 270. Ausz. diese Zeitschr. **6**, 544.  
 —, Ebenda 1886, **8**, 446. Ausz. diese Zeitschr. **13**, 399.  
 S. L. Penfield und J. H. Pratt, Amer. Journ. Sci. 1896, (4) **1**, 229. Diese Zeitschr. **26**, 262.  
 F. Pisani, Bull. soc. minéral. 1896, **19**, 85. Ausz. diese Zeitschr. **29**, 418.  
 O. Widman, Geol. För. Förh. 1890, **12**, 20. Ausz. diese Zeitschr. **20**, 373.  
 F. Zambonini, Mem. Acc. Sci. Napoli 1908, **16**, 44. Ausz. diese Zeitschr. **49**, 75.



## XVIII. Apophyllit von Teigarhorn, Island.

Von

O. B. Böggild in Kopenhagen.

(Hierzu Tafel III und 4 Textfigur.)

---

In neuerer Zeit ist durch mehrere Sendungen das mineralogische Museum in Kopenhagen in Besitz von einigen Apophyllitkrystallen von Teigarhorn, Island, gekommen, die nicht allein von den aus älterer Zeit bekannten von derselben Localität abweichen, sondern sich auch gegenüber anderen Apophylliten durch ihre sehr ungewöhnliche Ausbildung auszeichnen.

Die Formen der beiderlei Krystalle sind in allen Beziehungen voneinander so abweichend, sodaß sie als zwei besondere Vorkommnisse behandelt werden müssen.

Die aus älterer Zeit bekannten Krystalle sind von Groth<sup>1)</sup> ganz kurz beschrieben worden: »Drusenräume von Basalt mit Quarzkrystallen ausgekleidet, auf diesen farblose Apophyllite von mehreren Centim. Durchmesser ( $P$ ,  $\infty P\infty$ , beiderlei Flächen glänzend und eben)«. Zu dieser Beschreibung können folgende weitere Bemerkungen hinzugefügt werden. Das Vorkommen ist am wesentlichsten dadurch charakterisiert, daß die Hohlräume in allen Fällen mit kleinen Quarzkrystallen ausgekleidet sind; außerdem finden sich in beinahe allen Hohlräumen große Desminkrystalle, die meistens früher als der Apophyllit gebildet sind. Die Apophyllitkrystalle sind groß (bis 6 cm lang und 2 cm breit) und von den Formen {100} und {111} begrenzt, wozu noch in einigen Fällen kleine Flächen von {310} kommen. Die Basis fehlt meistens gänzlich oder ist sehr klein und ist dann ganz uneben und mit ätzhügelähnlichen Figuren bedeckt; doch scheint der Krystall im ganzen nicht geätzt zu sein. Die Hauptflächen sind recht glänzend, aber niemals sehr eben, indem sie sowohl unregelmäßig gekrümmt, als facettiert sind; die am besten ausgebildeten Teile der Pyramidenflächen

---

1) Mineraliensammlung, Straßburg 1878, 236.

liefern einigermaßen gute Reflexe, die einen auffallend geringen Wert für  $\rho$  geben, nämlich  $58^{\circ} 41'$  ( $58^{\circ} 32' - 58^{\circ} 57'$ ); hieraus geht ein Axenverhältnis,  $c = 4,1622$ , hervor, während dieses für das Mineral gewöhnlich  $= 4,2545$  angenommen wird, wozu ein  $\rho$ -Wert für  $\{111\}$  von  $60^{\circ} 32'$  gehört.

Das Innere der Krystalle ist farblos und meistens vollkommen durchsichtig, doch sind stets gewisse innerhalb der Prismenkanten und namentlich der unteren (von der Spitze des Krystalles entferntesten) Teile der Pyramidenflächen gelegene Partien mehr oder weniger weiß und undurchsichtig und, in Dünnschliffen gesehen, von langen fadenähnlichen Figuren durchsetzt. Die unteren Teile der Pyramidenflächen sind zu gleicher Zeit oft mit einem unregelmäßig geformten Loch versehen, das mit einer ziemlich losen, weißen Substanz, wahrscheinlich Laumontit, teilweise gefüllt ist; es scheint hier eine spätere Umwandlung des Krystalles vorzuliegen. Die durchsichtige Krystallobstanz ist in optischer Beziehung deutlich zweiaxig mit sehr ausgeprägter Felderteilung; das Axenbild zeigt farbige Ringe nach dem »Andreasberger« Typus.

Die neueren Krystalle sind von Flink<sup>1)</sup> kurz beschrieben worden; es ist jedoch nicht ganz sicher, daß das benutzte Material vollkommen mit dem meinigen übereinstimmt; die Flächencombination ist wohl dieselbe, wie ich sie gefunden habe; es wird aber nichts von der sehr charakteristischen Ausbildung des mittleren Teiles der Krystalle oder von dem hervortretenden Vorkommen von krummen Flächen erwähnt.

Das Vorkommen der jetzt zu beschreibenden Krystalle ist gegenüber den älteren von derselben Localität am meisten dadurch ausgezeichnet, daß Quarz in den Hohlräumen sich niemals findet; dagegen sind die Wände derselben stets mit einem chloritähnlichen Mineral bekleidet, das vielleicht am nächsten mit Delessit verwandt ist. Es bildet kleine, kugelige Massen, die in auffallendem Lichte eine graugrüne, etwas metallischglänzende Farbe besitzen, während die einzelnen Blätter unter dem Mikroskope mit grünlich brauner Farbe durchsichtig sind; in convergentem Lichte sind sie fast vollkommen einaxig. Die Härte ist beinahe 2; von Salzsäure wird das Mineral unter Beibehaltung der Form der Blätter zersetzt. Auf diesem Minerale sitzen die Apophyllitkrystalle unmittelbar, und außer ihnen finden sich stets viele und große Krystalle von Desmin, die hier überall jünger als der Apophyllit sind. Außerdem kommen in einigen Fällen kleine Laumontitkrystalle und Kalkspat als centimetergroße, von  $\{02\bar{2}1\}$  begrenzte Krystalle mit sehr unebenen, matten Flächen und abgerundeten Kanten vor. (Diese Kalkspatkrystalle sind nicht mit den später zu erwähnenden, ganz kleinen, die überall in den Höhlungen der Apophyllitkrystalle sitzen, zu verwechseln, obgleich sie in einer ähnlichen Form ausgebildet sind.)

1) Geol. Fören. i Stockholm Medd. 1906, 28, 484. Ausz. diese Zeitschr. 45, 404.

Die Apophyllitkrystalle haben eine Länge von 1,5 bis 3 cm. und eine Breite von 0,7 bis 2 cm. Die Form ist ziemlich verschieden; einige Beispiele sind auf Tafel III wiedergegeben. Jeder Krystall besteht aus zwei ganz verschiedenartigen Partien; der dickere, mittlere Teil ist sehr stark durchlöchert und zerfressen, was so weit gehen kann, daß mehr als die Hälfte der ganzen Substanz fehlt und der restierende Teil nur eine skelettartige Masse bildet; obgleich das Phänomen in den meisten Fällen ganz unregelmäßig zu verlaufen scheint, sieht man doch an einigen Krystallen, daß die Löcher speciell von der Mitte der Prismenflächen {400} ausgehen und den ganzen Krystall durchbohren. In den Löchern sitzen stets große Massen von ganz kleinen (ca.  $\frac{1}{2}$  mm langen) Kalkspatkrystallen, die von unebenen und krummen Flächen von {0224} begrenzt sind. Nach außen sind diese Teile der Apophyllitkrystalle an den Stellen, wo sie nicht zersetzt sind, hauptsächlich von dem Prisma {400} begrenzt, wozu noch schmale Flächen von {340} und in den meisten Fällen auch ganz schmale von {240} kommen. Die Endbegrenzung wird in solchen Fällen, wo der mittlere Teil nicht scharf von dem Endteil abgesetzt ist (z. B. die Krystalle Nr. 4 und 7) von {444} gebildet, während sie sonst (z. B. Krystall Nr. 4) von ganz unebenen und matten Flächenpartien gebildet wird. Die genannten Flächen ({400}, {340}, {240} und {444}) sind in keiner Beziehung besser als gewöhnliche Flächen an Apophyllitkrystallen ausgebildet, indem sie teils unregelmäßig facettiert, teils (die Prismenflächen) auch vertical gestreift sind. In den Fällen, wo die Flächen von {444} eine unmittelbare Fortsetzung von denjenigen der Endpartien der Krystalle bilden, sieht man deutlich, daß sie allmählich unvollkommener werden, wenn man von dem höchsten, am nächsten {004} benachbarten Teile, wo sie absolut vollkommen sind, weiter nach unten geht. Gegen die Löcher und auch an vielen Stellen gegen die Außenseite hin werden die mittleren Teile der Krystalle von krummen und recht glänzenden Flächen begrenzt, die hauptsächlich dieselben Reflexzüge wie die krummen Flächen auf den Endteilen der Krystalle bilden; da sie aber viel unregelmäßiger als diese sind, sollen sie hier nicht näher betrachtet werden.

Die Endpartien der Krystalle, die speciell eine merkwürdige Flächenausbildung besitzen, sind, wie aus den Figuren hervorgeht, in der äußeren Form recht verschiedenartig ausgebildet; bisweilen sind sie vorherrschend pyramidal und dann allmählich in den Hauptteil der Krystalle übergehend, bisweilen prismatisch und von demselben recht scharf abgesetzt; beide Formen sind miteinander durch alle möglichen Übergänge verbunden. Selten besitzt der Krystall zwei (Nr. 2 und 6) oder mehrere Spitzen, auch sind recht selten beide Enden des Krystalles ausgebildet (Nr. 4 und 3).

Die Flächenbegrenzung der betreffenden Krystallteile wird teils von ebenen und teils von krummen Flächen gebildet; die letzteren sind entweder

stark glänzend oder ganz matt mit scharfen Grenzen zwischen beiden Partien. Von ebenen Flächen kommen vor: {004}, {113}, {111} und {100}. Die Basis ist stets vorhanden und sehr gut ausgebildet; doch gibt sie in den meisten Fällen zwei Reflexe, die voneinander um ein oder zwei Minuten absteigen. In den meisten Fällen ist diese Fläche ausgeprägt rechteckig, was dadurch zustande kommt, daß zwei einander gegenüberliegende Pyramidenflächen viel größer sind als die anderen beiden. Man bekommt unmittelbar den Eindruck, als ob der Krystall hemiödrisch wäre; doch zeigen die Reflexbänder der krummen Flächen nichts in dieser Beziehung, und einige Krystalle sind auch ganz regelmäßig ausgebildet. {113} ist sehr schmal, gibt jedoch in einigen Fällen gute Reflexe; {111} ist von sehr verschiedener Größe, fehlt aber doch niemals. Diese Fläche ist stets prachtvoll ausgebildet und gibt einen einfachen und sehr scharfen Reflex. Die Messungen stimmen sehr gut überein; für  $\rho$  ist der Wert  $60^\circ 22\frac{1}{2}'$  als Durchschnitt aus 18 Messungen, die von  $60^\circ 21'$  bis  $60^\circ 24'$  variieren, gefunden, und auch die Werte von  $\varphi$  stimmen mit entsprechender Genauigkeit. Aus dem genannten Wert für  $\rho$  erhält man das Axenverhältnis:

$$c = 1,2435,$$

während das gewöhnlich angenommene  $= 1,2515$  ist. Es dürfte wohl berechtigt sein, diesen, zuerst von Miller angegebenen Wert, der von den meisten Mineralogen adoptiert worden ist, durch den oben stehenden zu ersetzen; es scheint nämlich nicht, daß der ältere Wert jemals durch Messungen an sehr gut ausgebildeten Krystallen constatiert worden ist. Auch in neuerer Zeit sind verschiedene Werte angegeben worden, namentlich von Luedecke<sup>1)</sup>, der auch die älteren Werte zusammengestellt hat; es geht hier, wie auch aus späteren Abhandlungen, hervor, daß die Messungen an den meisten Apophylliten sehr wenig übereinstimmende Resultate liefern, und daß die meisten von den angegebenen Axenverhältnissen viel kleiner als die beiden oben stehenden sind, was wohl sicher mit einer ausgeprägten Tendenz zur Bildung von Vicinalflächen in Verbindung steht. Von Apophyllitkrystallen, die von solchen Flächen ganz frei sind und sowohl tadellose Reflexe als auch genau übereinstimmende Messungen liefern, sind wohl außer den isländischen nur die schwedischen, von Flink<sup>2)</sup> beschriebenen bekannt. Flink gibt jedoch nicht die Variationen zwischen den einzelnen Messungen an, sondern erwähnt nur im allgemeinen die Werte als sehr constant. In der nachstehenden Tabelle sind die Axenlängen von Flink mit den oben angeführten zusammengestellt:

1) Hab.-Schrift, Halle 1878. Ref. diese Zeitschr. 4, 626.

2) l. c. 427 und 431.



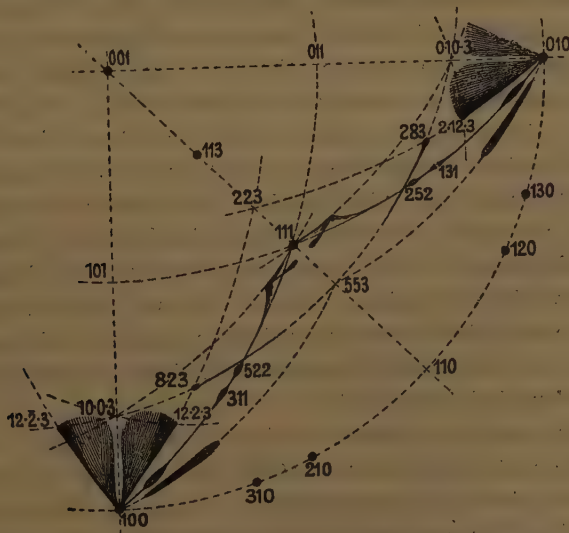
Miller	$c = 1,2515,$	$(001):(111) = 60^{\circ}32\frac{1}{2}'$ ,
Flink (Nordmark)	$c = 1,2464,$	$(001):(111) = 60^{\circ}26'$ ;
» (Taberg, Teigarhorn)	$c = 1,24245,$	$(001):(111) = 60^{\circ}24'$ ,
Böggild (Teigarhorn)	$c = 1,2435,$	$(001):(111) = 60^{\circ}22\frac{1}{2}'$ .

Dieser letzte Wert liegt zwischen den beiden von Flink angegebenen und darf wohl auch aus diesem Grunde als der beste vorliegende angesehen werden.

Es scheint nicht notwendig zu sein, für das Mineral eine neue Winkeltabelle auszurechnen, da die vorliegende in den meisten Fällen vollkommen ausreichend ist; von den Hauptgrößen,  $\varphi$  und  $\varrho$ , werden die ersten nicht verändert, während die  $\varrho$ -Werte sich stets aus den früheren ableiten lassen, wenn man die Tangenten mit 1,0068 dividiert (oder von  $\log \lg \varrho$  0,00295 subtrahiert).

Von den ebenen Flächen sind nur noch die von  $\{100\}$  zu erwähnen; diese sind an den prismatischen Krystallen (z. B. Nr. 4) groß und sehr vollkommen ausgebildet, während sie in den pyramidalen Krystallen (z. B. Nr. 1 und 7) ganz durch krumme Flächen ersetzt sind. In den meisten Krystallen ist der obere Teil der Prismen eben, der untere gekrümmt.

Diejenigen krummen Flächen, die vollkommen glänzend sind, bilden einen großen Teil der Begrenzung der Krystalle; die von ihnen hervorgebrachten Reflexbilder sind im nachstehenden Projectionsbilde zusammen



mit sämtlichen ebenen Flächen eingezeichnet; wie man daraus ersieht, gehören sie größtenteils solchen Zonen an, die sonst beim Apophyllit nicht hervortretend sind, und es müssen ihnen recht complicierte Indices zuge-

teilt werden; doch stehen die verschiedenen Zonen in recht auffallender Verbindung miteinander. Zwischen {100} und {111} findet sich stets eine Partie mit krummen Flächen, die sehr oft (z. B. an Nr. 4) ein viel größeres Areal als die ebenen Flächenteile von {111} einnehmen; diese Partie gibt einen Reflexzug, der hauptsächlich der Zonenlinie zwischen beiden Flächen folgt und drei Erweiterungen hat, von welchen diejenige, zunächst {100}, ziemlich lang ist und auf keine bestimmte Fläche zurückgeführt werden kann, während die beiden anderen ziemlich gut mit den Flächen {311} und {522} zusammenfallen. Doch finden sich auch stets sehr charakteristische Abweichungen von der Hauptzone; von {100} aus geht ein breites Reflexband, welches, so weit es sich messen läßt, in die Zone (100):(553) fällt, und von {111} geht eine recht complicierte Figur aus, die hauptsächlich in die Zone (111):(0.10.3) fällt.

Die krummen Flächenpartien, die unterhalb der Flächen von {100} liegen, sind dadurch sehr merkwürdig, daß sie nicht allein in einer Richtung gekrümmt sind, und infolgedessen die Reflexe sich nicht zu Bändern, sondern zu ganzen Flächen ausbreiten, wie aus dem Projectionsbild ersichtlich ist. Jede solche krumme »Prismenfläche« besteht aus zwei Hälften, die durch eine verticale Rinne getrennt und so gestellt sind, daß die rechte Hälfte den linken Reflex gibt und umgekehrt. Die Grenzen dieser Reflexflächen sind ziemlich unbestimmt, nur an der einen Seite fallen sie ziemlich genau mit der Zone (100):(223) zusammen, und das Licht concentriert sich am meisten in einem Punkte, der ziemlich gut die Lage der Fläche {12.2.3} einnimmt. Zwischen zwei angrenzenden krummen Prismenflächen finden sich ganz schmale Flächen, die ein ausgeprägtes in zwei Stücke geteiltes Reflexband geben, das in der Zone (10.0.3):(553) liegt; dieses Band endet in einem Punkte, dessen Lage sehr gut mit der Fläche {823} übereinstimmt, welche Fläche, wie man sieht, auch in der vorher erwähnten Zone (100):(223) liegt. Wird die Zone (553):(10.0.3) außerhalb dieser letzten Fläche verlängert, so trifft sie die Fläche {12.2.3}. Es scheint also, daß die verschiedenen Flächen und Zonen in sehr guter Verbindung miteinander stehen; doch muß daran erinnert werden, daß die Symbole beider Formen sich nicht absolut genau bestimmen lassen, und aus demselben Grunde habe ich auch nicht die Messungen, durch welche diese Formen bestimmt worden sind, aufgeführt.

Die früher erwähnten matten Flächen finden sich teils in einer Zone zwischen {111} und {001} (oder eventuell {113}), teils in einer größeren Partie unterhalb der vorher beschriebenen krummen Prismenflächen, wie es an den meisten Figuren recht deutlich sichtbar ist. Die matten Flächen geben keine deutlichen Reflexe am Goniometer; unter dem Mikroskope zeigen sie ein sehr unregelmäßiges Relief.

Die hier behandelten Krystalle sind farblos oder schwach gelblich; die

Endpartien sind sehr vollkommen klar und durchsichtig ohne eine Spur von Einschlüssen; die mittleren Partien enthalten solche von recht unregelmäßiger Form, sind jedoch immerhin auch recht durchsichtig. In basischen Schlifften zeigen die Krystalle nur eine ganz schwache Felderteilung, und dem entspricht, daß sie in convergentem Lichte beinahe vollkommen einaxig sind. Das Axenbild zeigt Ringe nach dem »Leukocyclit-Typus«. Das spezifische Gewicht ist für die reinste Substanz = 2,379.

Die Bildungsgeschichte muß sich für diese Krystalle recht compliciert gestalten. Man kann nicht annehmen, daß die verschiedenartigen Partien gleichzeitig gebildet sind; der skelettartige mittlere Teil ist nämlich ohne Zweifel sehr stark corrodirt worden, und daß diese Corrosion die Endpartien gar nicht angegriffen haben sollte, ist undenkbar. Außerdem muß auf das sehr charakteristische Vorkommen der früher erwähnten, kleinen Kalkspatkrystalle aufmerksam gemacht werden; diese finden sich nämlich in sehr großen Mengen in den Löchern der Apophyllitkrystalle, während sie an den äußeren Teilen der Krystalle seltener sind und an den Endpartien ganz fehlen. Auf dem delessitähnlichen Mineral, auf welchem die Apophyllitkrystalle aufsitzen, findet man auch bisweilen einige Kalkspatkrystalle, während sie auf dem Desmin stets ganz fehlen. Man darf wohl als sicher annehmen, daß die Bildung des Kalkspats in Verbindung mit der Zersetzung der Apophyllitsubstanz steht, wenn der Kalkspat auch nicht früher auskrystallisiert sein kann, als bis die Zersetzung schon größtenteils stattgefunden hatte; wäre die Lösung von kohlensaurem Kalk von außen her gekommen, so müßte man nämlich erwarten, daß der Kalkspat überall mehr gleichmäßig abgesetzt wäre.

Der Verlauf der ganzen Reihe von Processen scheint also der folgende gewesen zu sein:

1. Bildung des Delessits; diese hat jedoch eine längere Zeit gedauert, da das Mineral auch auf allen folgenden Bildungen, obgleich in geringerer Menge, abgesetzt worden ist.

2. Bildung des mittleren Teiles der Apophyllitkrystalle; diese waren von den Flächen {100}, {130}, {120} und außerdem von {111} und wahrscheinlich von {001} begrenzt; von dieser letzten Fläche ist jedoch jede Spur bei der folgenden Zersetzung verloren gegangen.

3. Zersetzung der Apophyllitkrystalle, die dabei ihre skelettartige Form erhielten.

4. Bildung der Kalkspatkrystalle in den bei der Zersetzung gebildeten Löchern.

5. Bildung der Endteile der Apophyllitkrystalle; ob gleichzeitig auch neue Substanz auf den corrodirteten Teilen der Krystalle abgesetzt worden ist, läßt sich nicht sicher entscheiden.

6. Bildung der Desminkrystalle.

## XIX. Über den Muthmannit, ein neues Mineral.

Von

Ferruccio Zambonini in Palermo.

Das Gelberz Karsten's<sup>1)</sup> von Nagyag, welches von Beudant<sup>2)</sup> Müllerin, von Petz<sup>3)</sup> u. A. Weißtellur oder Weißerz genannt wurde, hat man auf Grund der Analysen von Klaproth<sup>4)</sup> und besonders von Petz, welche sicher an mit Nagyagit verunreinigtem Material ausgeführt worden waren, gewöhnlich als eine Sylvanitvarietät betrachtet, bis Krenner<sup>5)</sup> zeigte, daß es sich um ein selbständiges Mineral handelt, welches jetzt unter dem Namen »Krennerit« in allen Lehrbüchern eingeführt wird.

Die chemische Zusammensetzung des Krennerits ist aber nach den verschiedenen Analytikern, welche ihn untersuchten, in sehr eigentümlicher Weise wechselnd. Abgesehen von den älteren Analysen, welche wir Klaproth und Petz verdanken, kennen wir vier Krenneritanalysen.

Die älteste (I) wurde von Schrauf<sup>6)</sup> ausgeführt und veröffentlicht; es handelt sich um eine Lötrohrbestimmung des Gold- und Silbergehaltes, an 0,0021 g Substanz ausgeführt. Eine vollständigere Analyse lieferte Scharizer<sup>7)</sup>, welcher aber ein mit Antimonglanz stark verunreinigtes Material untersuchte; seine Analyse ist nach Abzug des  $Sb_2S_3$  unter II wiedergegeben. Die gründliche Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des Krennerits verdanken wir Sipöcz<sup>8)</sup>, welcher über gute, sehr reine Krystalle, wahrscheinlich von Krenner selbst geliefert, verfügen konnte;

1) Mineralogische Tabellen 1800, S. 56.

2) *Traité élémentaire de Minéralogie* 1832, 2, 544.

3) S. Dana's *Mineralogy* 6th Ed., S. 404.

4) Beiträge zur chemischen Kenntnis der Mineralkörper 1802, 3, 25.

5) Bunsenin, ein neues Tellurmineral. *Wiedemann's Ann.* 1877, 1, 636.

6) Über die Tellurerze Siebenbürgens. *Diese Zeitschr.* 1878, 2, 326.

7) Mineralogische Notizen. *Jahrb. der k. k. geolog. Reichsanstalt* 1880, 30, 604.

8) Über die chemische Zusammensetzung einiger seltener Mineralien aus Ungarn. *Diese Zeitschr.* 1886, 11, 240.



seine Resultate sind unter III zu sehen. Alle diese Analysen beziehen sich auf das Nagyager Material. Myers<sup>1)</sup> untersuchte den Krennerit der Grube Independence, im Cripple Creek, Colorado, dessen krystallographische Identität mit dem ungarischen Krennerit von Penfield festgestellt wurde. Myers fand die Zahlen unter IV.

	I.		Atomverh.:			II.		Atomverh.:	
Au	34,0	0,157	0,352	0,94		34,97	0,177	0,357	1
Ag	21,0	0,195				19,44	0,180		
Te	48,0	0,376	—	1		45,59	0,358	—	1
Cu	—	—	—	—		—	—	—	—
Fe	—	—	—	—		—	—	—	—
Sb	—	—	—	—		—	—	—	—
	100,0					100,00			
	III.		Atomverh.:			IV.		Atomverh.:	
Au	34,77	0,176	0,230	1		43,33	0,220	0,224	1,04
Ag	5,87	0,054				0,45	0,004		
Te	58,60	0,460	—	2		55,01	0,431	—	2
Cu	0,34	—	—	—		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Spur	—	—
Fe	0,59	—	—	—		Unlös.	1,21	—	—
Sb	0,65	—	—	—		—	—	—	—
	100,82					100,00			

Wie aus den Atomverhältnissen klar hervorgeht, führt die Analyse II zur Formel  $(Au, Ag)Te$ ; auch die unvollständige Analyse I führt mit genügender Annäherung zu demselben Resultat.

Die zwei anderen Analysen III und IV geben übereinstimmend das Verhältnis  $Au(+Ag):Te = 1:2$  und daher die Formel  $[Au(Ag)]Te_2$ . Die Unterschiede zwischen den zwei Analysengruppen sind also von fundamentaler Wichtigkeit, weil sie zu zwei ganz verschiedenen Telluridtypen führen; ferner zeigen die Analysen, welche der Formel  $(Au, Ag)Te$  genügen, einen sehr hohen Silbergehalt, während die zwei anderen an Silber sehr arm sind. Wie wir später sehen werden, ist diese Tatsache nicht zufällig. Die procentische Zusammensetzung des Krennerits wechselt in den zwei Gruppen von Analysen, welche wir besprochen haben, so bedeutend, daß nur zwei Hypothesen plausibel erscheinen; entweder hat man unter dem Namen Krennerit zwei verschiedene Mineralien verwechselt, oder es enthalten die Analysen von Schrauf und Scharizer grobe Fehler. Über die Richtigkeit der Analysen von Sipöcz und Myers kann kein Zweifel bestehen, weil ihre Verff., und besonders Sipöcz, geübte Analytiker sind

1) In A. H. Chester, Über Krennerit von Cripple Creek, Colorado. Diese Zeitschrift 1899, 30, 592.

und weil sie trotz des verschiedenen Ursprungs sehr gut übereinstimmen. Es ist auch sicher, daß sie die wahre Zusammensetzung des rhombischen, krystallographisch vollständig charakterisierten Krennerits darstellen, weil sie an krystallographisch definiertem Material ausgeführt wurden <sup>1)</sup>.

Die oben angedeutete Frage kann nur durch erneute Prüfungen gelöst werden. Während langer Zeit habe ich als Krennerit nur Mineralien erhalten, welche die bekannte Krystallform jener Substanz zeigten und qualitativ sich als silberarm erwiesen; es handelte sich daher immer um den typischen Krennerit mit der von Sipöcz und Myers festgestellten Zusammensetzung. Vor kurzem aber erhielt ich vom rheinischen Mineralien-Contor des Herrn Dr. Krantz als Krennerit ein Mineral <sup>2)</sup>, dessen Untersuchung zeigte, daß es sich um eine vom Krennerit verschiedene Verbindung handelt.

Das neue Mineral hat eine äußerliche Ähnlichkeit mit dem Krennerit; die oberflächliche Farbe ist sehr hell messinggelb, auf frischen Spaltflächen dagegen graulichweiß. Meßbare Krystalle habe ich nicht gefunden; das Mineral kommt in tafelförmigen Krystallen vor, welche gewöhnlich mehr oder weniger nach einer Richtung verlängert sind. Sie zeigen eine vollkommene Spaltbarkeit, welche parallel der Verlängerungsrichtung läuft. Der Krystallhabitus unterscheidet also unser Mineral vom Krennerit, dessen Krystalle einen vertical-säuligen Habitus und vollkommene Spaltbarkeit nach der Basis besitzen.

Die Härte ist nur sehr wenig höher als 2, weil das Mineral nur schwer den Gyps ritzt. Das Pulver ist eisengrau.

Vor dem Lötrohre decrepitiert das neue Mineral nur schwach; das Lötrohrverhalten ist im ganzen jenem des Sylvanits sehr ähnlich. Durch Salpetersäure wird das Mineral zum großen Teil gelöst, unter Hinterlassung einer bedeutenden Goldmenge; die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure liefert einen reichlichen Chlorsilberniederschlag, was unser Mineral sofort vom wahren Krennerit unterscheidet.

Die Analyse wurde unter meiner Leitung von Herrn Dr. C. Gastaldi mit größter Sorgfalt ausgeführt; das Silber wurde als Chlorid bestimmt, Gold und Tellur wurden mit Oxalsäure, resp. mit Schwefeldioxyd gefällt. Die kleine Bleimenge wurde als Sulfid niedergeschlagen und endlich als Sulfat gewogen. Die erhaltenen Resultate sind folgende:

(Hierher die Analyse auf S. 249 oben.)

Das Mineral enthält ferner kleine Mengen von Eisen und Kupfer, welche nicht bestimmt wurden, was die Differenz der Summe von 100 erklärt.

1) Die Analysen von Sipöcz und Myers stimmen übrigens mit den qualitativen Angaben von Wartha und Bunsen überein; der erste fand Gold und Tellur, Bunsen noch eine kleine Menge Silber nebst Spuren von Kupfer.

2) Jetzt befindet sich die Stufe in der mineralogischen Sammlung der Universität Neapel.

		Atomverh.:		
<i>Au</i>	22,90	0,116	} 0,372	1,02
<i>Ag</i>	26,36	0,244		
<i>Pb</i>	2,58	0,012		
<i>Te</i>	46,44		0,364	1
	98,28			

Die Analyse, welche jene von Schrauf und Scharizer bestätigt, führt unzweideutig zur Formel  $(Ag, Au)Te$ , während dem Krennerit die Formel  $[Au(Ag)]Te_2$  zukommt. Das von mir untersuchte Mineral ist also vom Krennerit ganz verschieden, und verdient daher von diesem getrennt und mit einem besonderen Namen bezeichnet zu werden.

Für das neue Mineral schlage ich den Namen Muthmannit vor, zu Ehren des bekannten Krystallographen und Chemikers Prof. W. Muthmann in München, welcher mit seinen eigenen Untersuchungen, sowie mit den Arbeiten seiner Schüler zum Fortschritt der Chemie des Tellurs sehr bedeutend beigetragen hat.

Vor kurzem haben Pellini und Quercigh<sup>1)</sup> die Resultate der thermischen Analyse der Systeme  $Ag-Te$  und  $Au-Te$  bekannt gemacht; sie haben die Existenz folgender Verbindungen festgestellt;  $AuTe_2$ ,  $AgTe$  und  $Ag_2Te$ . Diese Resultate erklären sehr gut die Bildungsverhältnisse von Krennerit und Muthmannit. Ist neben Gold und Tellur nur sehr wenig Silber anwesend, so entsteht der Krennerit  $AuTe_2$ , in welchem nur ein kleiner Teil des Goldes durch Silber vertreten ist; ist dagegen das Silber im Verhältnis zum Gold reichlich vorhanden, so bildet sich der Muthmannit  $(Ag, Au)Te$ ; die größere Silbermenge zwingt das Gold in den für dieses allein unbekannten Combinationstypus  $\overset{I}{R}Te$ . Diese Betrachtungen lassen uns verstehen, wie Krennerit und Muthmannit an demselben Fundort und unter den gleichen paragenetischen Bedingungen vorkommen; es genügen Schwankungen im Verhältnis  $Ag : Au$ , um die Bildung des einen oder des anderen Minerals zu bedingen. Tatsächlich findet sich der Muthmannit, wie der Krennerit, zusammen mit Quarz und sehr wenig Pyrit auf Klüften des Dacits.

Palermo, mineralogisches Institut der königl. Universität.

1) I tellururi d'argento. Rend. R. Accad. Lincei, Rom 1910, 19, 2. sem., 445.  
I tellururi d'oro. Ebenda 445.

# XX. Über isomorphe Mischsalze von wasserfreiem Kalk-, Magnesium- und Eisencarbonat.

Von

W. Diesel in Jena.

(Hierzu Taf. IV und 7 Textfiguren.)

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
A. Einleitung . . . . .	250
B. Herstellung der Mischcarbonate . . . . .	254
1. Beschreibung der Gefäße und Apparate. . . . .	252
2. Die verwandten Lösungen . . . . .	254
3. Die Methode der Herstellung der Präparate . . . . .	255
C. Die Untersuchung der Präparate . . . . .	258
1. Mikroskopische Untersuchung . . . . .	258
2. Chemische Untersuchungen . . . . .	260
3. Die Bestimmung der specifischen Gewichte . . . . .	269
D. Das Verhalten von Aragonit, Calcit und Vaterit, sowie von Calcium-Magnesiumcarbonaten gegen Eisenoxydulsalzlösungen . . . . .	272
E. Zusammenfassung . . . . .	276

## Einleitung.

Die Anregung zu den vorliegenden Untersuchungen erhielt ich durch Linck's Arbeit: »Über die Entstehung der Dolomite«, deren Resultate ich hier kurz zusammenfassen möchte. Nach Linck ist der Dolomit das Product der Bildung eines chemischen Gleichgewichtes. Der fundamentale Versuch, welcher zu diesem Resultate führte, war der folgende:

Es wurden ein Molekül Magnesiumchlorid

$$(d. h. \frac{MgCl_2 \cdot 6H_2O}{40} = \frac{203,26}{40} g \ MgCl_2 \cdot 6H_2O)$$

und ein Molekül Magnesiumsulfat

$$(d. h. \frac{MgSO_4 \cdot 7H_2O}{40} = \frac{146,42}{40} g \ MgSO_4 \cdot 7H_2O)$$



in 50 ccm Wasser gelöst und dazu 4,5 Molekül Ammoniumssequicarbonat

$$\text{(d. h. } \frac{(NH_4)_4H_2(CO_3)_3 \cdot H_2O}{40} \cdot \frac{3}{2} = \frac{272,46}{40} \cdot \frac{3}{2} \text{ g } (NH_4)_4H_2(CO_3)_3 \cdot H_2O)$$

in 150 ccm Wasser gelöst gegeben. Diese klar bleibende Mischung wurde mit einer Lösung von 4 Mol. Calciumchlorid

$$\text{(d. h. } \frac{CaCl_2}{40} = \frac{111}{40} \text{ g } CaCl_2)$$

in 100 ccm Wasser versetzt. Der entstandene gallertartige Niederschlag wurde unter Entweichen von Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei höherer schneller krystallinisch und stellte in diesem Zustande ein aus Sphärolithen bestehendes, vollkommen einheitliches Mischcarbonat aus ca. 4 Mol. Calciumcarbonat und 4 Mol. Magnesiumcarbonat dar. Die Sphärolithe waren schwach positiv doppelbrechend, ihr spezifisches Gewicht lag zwischen 2,6 und 2,7.

Ein vermehrter Zusatz an Calciumchlorid bedingte einen verminderten Magnesiumgehalt, dagegen wurde durch Vermehrung des Zusatzes an Ammoniumssequicarbonat der Gehalt an Magnesiumcarbonat erhöht. Die Anwesenheit von Natriumchlorid hatte eine Erniedrigung, die von Natriumcarbonat dagegen eine Erhöhung des Magnesiumgehaltes zur Folge.

Eine der Zusammensetzung des Dolomits fast genau entsprechende Substanz erhielt Linck dadurch, daß er den auf oben angegebene Weise erhaltenen Niederschlag unter der Mutterlauge in einer zugeschmolzenen Röhre mehrere Stunden lang auf ca. 40°–50° erwärmte. Der Niederschlag bestand aus stark negativ doppelbrechenden Sphärolithen.

Linck hat also bei seinen Untersuchungen zuerst festgestellt, daß ein wasserfreies Mischsalz von Kalk- und Magnesiumcarbonat existiert.

### Herstellung der Mischcarbonate.

Im Anschluß an die von Linck angestellten Untersuchungen über das Calcium-Magnesiumcarbonat wurde mir nun die Aufgabe gestellt, in dem aus Sphärolithen bestehenden Mischsalz das Magnesium in verschiedenem Maße durch Eisenoxydul zu ersetzen und die resultierenden dreifachen Mischcarbonate in chemischer und krystallographischer Hinsicht zu untersuchen.

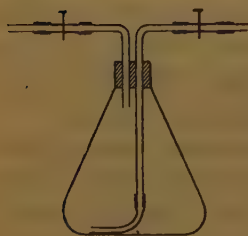
Die Unbeständigkeit der Eisenoxydulsalze bedingt eine verhältnismäßig complicierte Versuchsanordnung. Das Herstellen, Filtrieren und Trocknen des Niederschlags muß, um jede Oxydation zu verhindern oder wenigstens zu verzögern, unter Luftabschluß vorgenommen werden. Als luftabschließendes und luftverdrängendes Mittel diente bei sämtlichen Versuchen Kohlensäure, welche einer Bombe entnommen wurde. Die so zur Verfügung

stehende Kohlensäure wurde bei den ersten Versuchen direct benutzt. Der gewünschte Effect blieb jedoch aus. Es gelang nicht, einen nahezu unoxydierten Niederschlag zu erhalten. Die Ursache davon lag, wie sich bald herausstellte, in der Unreinheit der in der Bombe enthaltenen Kohlensäure. Sie enthielt einen ziemlich beträchtlichen Procentsatz Luft. Es galt also zunächst, die zur Verfügung stehende Kohlensäure von Luft zu befreien. Dies erreichte ich dadurch, daß ich sie über glühende Kupferdrahtnetzspiralen leitete. Die auf diese Weise gereinigte Kohlensäure wurde nun direct zu den einzelnen Versuchen benutzt.

### Beschreibung der Gefäße und Apparate.

Bevor ich zur Schilderung der Versuche selbst übergehe, möchte ich eine kurze Beschreibung der benutzten Apparate und Gefäße vorausschicken.

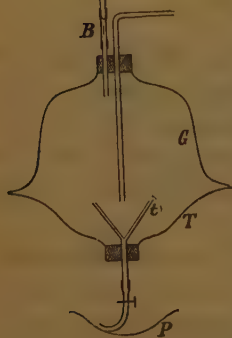
Fig. 4.



Zur Herstellung und Aufbewahrung des Niederschlags unter der Mutterlauge diente ein Erlenmeyer-Kolben (Fig. 4), welcher durch einen doppelt durchlochenden Gummistopfen verschlossen ist. Durch diesen führen zwei Röhren in das Innere des Kolbens, von denen die längere den Boden des Gefäßes fast erreicht, während die kürzere dicht unterhalb des Stopfens mündet. Die längere Röhre trägt an dem inneren Ende einen Gummischlauch, welcher so lang ist, daß er bis zum Rande auf dem Boden des Gefäßes aufliegt.

An die äußeren Enden der beiden Glasröhren sind ebenfalls kurze Gummischläuche angesetzt, die durch Quetschhähne verschlossen werden können.

Fig. 2.

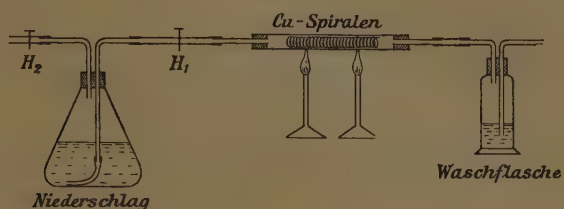


Zum Filtrieren wurde ein Apparat benutzt, wie ihn Fig. 2 darstellt. Er besteht aus einem Glasteller (*T*), dessen Rand angeschliffen ist, und auf dem eine Glasglocke (*G*) mit ebenfalls angeschliffenem Rande luftdicht aufsitzt. Der Glasteller hat in der Mitte eine Öffnung, in welche ein einfach durchlochender Gummistopfen eingesetzt ist. Durch den Gummistopfen hindurch ragt in das Innere des Apparates ein Trichter (*t*), welcher das Filter trägt. Die darüber gestülpte Glasglocke hat in ihrem obersten Teile eine Öffnung, welche einen doppelt durchbohrten Gummistopfen trägt. Durch diesen hindurch führen zwei Glasröhren. Die ge-

bogene mündet dicht über dem Filter, die gerade dagegen schon im oberen Teile der Glocke und trägt an ihrem äußeren Ende ein Bunsen'sches

Ventil (*B*). An das Rohr des Trichters *t* ist ein Gummischlauch angesetzt, welcher bis auf den Boden einer Porzellanschale (*P*) reicht und durch einen Quetschhahn verschlossen werden kann. Nach einigen geringen Abänderungen dient der eben beschriebene Apparat zugleich zum Trocknen des Niederschlags.

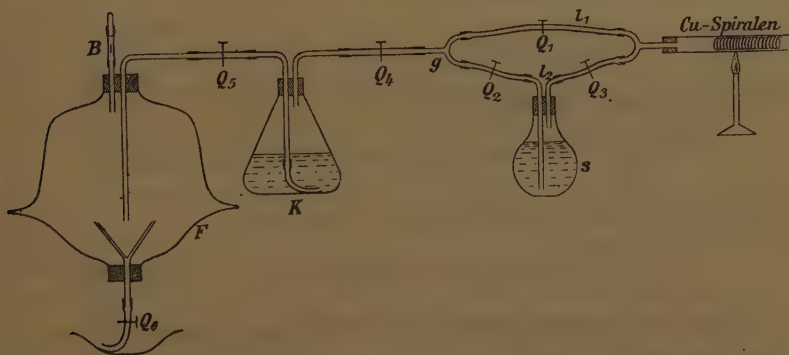
Fig. 3.



Zur Herstellung der Substanzen wurde die in Fig. 3 dargestellte Versuchsanordnung getroffen. Der Kohlensäurestrom gelangt aus der Röhre, welche die zur Reinigung der Kohlensäure dienenden Kupferdrahtnetzspiralen enthält, direct in den Erlenmeyer-Kolben (Fig. 4).

Zur Filtration des Niederschlags wurden die Apparate so angeordnet, wie Fig. 4 zeigt. Von der Glasröhre, welche die Kupferspiralen enthält,

Fig. 4.



gehen zwei Kohlensäureleitungen aus, welche sich in *g* wieder vereinigen. Die Leitung *l*<sub>1</sub> besteht aus einem Gummischlauch und kann durch den Quetschhahn *Q*<sub>1</sub> abgesperrt werden. In die Leitung *l*<sub>2</sub> ist eine gewöhnliche Spritzflasche *s* eingeschaltet, welche durch die Quetschhähne *Q*<sub>2</sub> und *Q*<sub>3</sub> verschließbar ist. Die Spritzflasche *s* enthält destilliertes Wasser, das vorher durch gründliches Auskochen von Luft befreit wurde. Von *g* aus geht die Leitung weiter in den Erlenmeyer-Kolben *K* (Fig. 4), welcher den krystallinischen Niederschlag enthält, und schließlich in den in Fig. 2 dargestellten Apparat *F*.

## Die verwandten Lösungen.

Die Concentrationen der bei den einzelnen Versuchen angewandten Lösungen habe ich in Anlehnung an die von Linck gemachten Angaben gewählt. Nur möchte ich mich bei der Wiedergabe der Concentrationen einer etwas anderen Bezeichnung bedienen. Um eine kurze Darstellung der einzelnen Versuche zu ermöglichen, führe ich den in der Maßanalyse allgemein gebräuchlichen Begriff der Normallösung ein. Unter einer solchen Normallösung versteht man bekanntlich eine Lösung, welche im Liter das Äquivalentgewicht der betreffenden Substanz gelöst enthält. Eine normale Magnesiumchloridlösung würde demnach im Liter die Hälfte des Molekulargewichtes, also 104,63 g  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , enthalten. Da ich bei meinen späteren Versuchen die Concentrationen stellenweise ändern muß, so werde ich in solchen Fällen hinter die Anzahl der Cubikcentimeter ein  $(n)$ ,  $(2n)$ ,  $(n/2)$  usw. setzen, um anzudeuten, daß die Lösung normal, doppeltnormal, halbnormal usw. ist. Es ist mir hierdurch die Möglichkeit gegeben, sowohl Versuchsbedingungen als auch Versuchsergebnisse bequem in Tabellen einzuordnen.

Die Lösungen, von welchen ich bei meinen Versuchen ausging, sind folgende:

I.  $\frac{1}{2}$  normale Calciumchloridlösung. Sie enthält

$$\frac{CaCl_2}{4} = 27,75 \text{ g } CaCl_2 \text{ in 1 Liter.}$$

IIa) normale Magnesiumsulfatlösung. Sie enthält

$$\frac{MgSO_4 \cdot 7H_2O}{2} = 123,24 \text{ g } MgSO_4 \cdot 7H_2O \text{ in 1 Liter.}$$

b) normale Magnesiumchloridlösung. Sie enthält

$$\frac{MgCl_2 \cdot 6H_2O}{2} = 104,63 \text{ g } MgCl_2 \cdot 6H_2O \text{ in 1 Liter.}$$

III.  $\frac{1}{2}$  normale Ammoniumsесquicarbonatlösung. Sie enthält

$$\frac{(NH_4)_4H_2(CO_3)_3 \cdot H_2O}{6} \cdot \frac{3}{2} = 68,04 \text{ g Ammoniumsесquicarbonat in 1 Liter.}$$

IV. Als Eisenoxydulsalz wurde das Mohr'sche Salz  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  verwandt. Da ich bei meinen Versuchen das Magnesium durch Eisenoxydul ersetzen will, so muß ich die Concentration der Mohr'schen Salzlösung so wählen, daß sie so viel Ferrosulfat-Mole wie die Magnesiumsulfat- bzw. Magnesiumchlorid-Mole enthält. Hieraus geht hervor, daß die Mohr'sche Salzlösung ebenfalls normal sein muß. Ein Liter Lösung muß also  $\frac{Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O}{2} = 496,42 \text{ g Mohr'sches Salz}$  enthalten.



Die Magnesiumsulfat- bzw. Magnesiumchloridlösung, welche Linck bei seinen Versuchen benutzte, war doppeltnormal, die von mir verwandte dagegen nur normal. Hätte ich die Magnesiumsalzlösung auch doppeltnormal gemacht, so hätte ich auch eine doppeltnormale Mohr'sche Salzlösung nötig gehabt, denn nur eine solche besitzt in bezug auf Ferrosulfat-Mole dieselbe Concentration wie eine doppeltnormale Magnesiumsalzlösung in bezug auf Magnesiumsulfat- bzw. Magnesiumchlorid-Mole. Ich hätte also eine Lösung herstellen müssen, welche im Liter 392,24 g Mohr'sches Salz enthält, eine Concentration, mit welcher sich wegen der Unbeständigkeit der Eisenoxydsalze schwer arbeiten läßt. Die Concentrationen der Calciumchlorid- und der Ammoniumsесquicarbonatlösung sind dieselben, wie sie Linck in seiner Arbeit angibt.

### Die Methode der Herstellung der Präparate.

Bei der Beschreibung der Herstellungsmethode der einzelnen Substanzen kann ich mich auf einen Versuch beschränken, da dieselbe Methode bei sämtlichen Versuchen wiederkehrt.

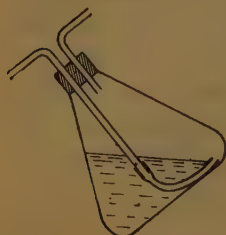
Der erste Versuch wurde auf folgende Weise ausgeführt:

Zunächst wurden 45 ccm Magnesiumsulfat- bzw. Magnesiumchloridlösung (IIa bzw. IIb) mit 5 ccm Mohr'scher Salzlösung (IV) in dem Erlenmeyer-Kolben (Fig. 4) vermischt. Hierauf wurden 100 ccm Calciumchloridlösung (I) und 150 ccm Ammoniumsесquicarbonatlösung (III) gleichzeitig zu der Mischung von II und IV zugewogen und das Ganze tüchtig umgeschüttelt. Es entstand ein grünlich-grauer, dicker, gallertartiger Niederschlag, während aus der Flüssigkeit zahlreiche Kohlensäureblasen aufstiegen. Der Kolben wurde sofort nach der Fällung verschlossen. Hierauf wurde durch die bis auf den Boden des Kolbens führende Röhre unter fleißigem Umschütteln von Luft vollständig befreite Kohlensäure eingeleitet. Die hierzu nötige Versuchsanordnung ist in Fig. 3 schematisch dargestellt.

War die Luft vollständig aus dem Erlenmeyer-Kolben verdrängt, so wurde der Kohlensäurestrom abgestellt, der Hahn  $H_1$  geschlossen und bei  $H_2$  ein Bunsen'sches Ventil angesetzt. In diesem Zustande wurde das Gefäß ca. 15 Stunden stehen gelassen. Unter Entweichen von Kohlensäure wurde der Niederschlag krystallinisch. Nachdem die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit vollkommen klar geworden war und das Entweichen von Kohlensäure aufgehört hatte, wurde abfiltriert. Bei der Filtration wurde die in Fig. 4 dargestellte Versuchsanordnung angewandt. Bevor die Filtration begann, wurde durch einen Verbindungsschlauch von  $Q_4$  nach  $Q_5$  in das Trichtergefäß  $F$  Kohlensäure eingeleitet und aus demselben die Luft vollkommen verdrängt. Das Filtrieren selbst wurde eingeleitet durch Öffnen der Hähne  $Q_1$ ,  $Q_4$  und  $Q_5$ . Der in dem Erlenmeyer-Kolben  $K$

befindliche Niederschlag wurde durch die Kohlensäure auf das Filter in *F* hinübergedrückt. Mittels des Quetschhahnes  $Q_6$  wurde der Abfluß des Filtrats so reguliert, daß das Filter immer zum größten Teile mit Flüssigkeit gefüllt war. Nach vollständiger Entleerung des Erlenmeyer-Kolbens

Fig. 5.



wurde der Hahn  $Q_1$  geschlossen und  $Q_2$  und  $Q_3$  geöffnet. Zugleich wurde der Kolben *K*, wie Fig. 5 zeigt, auf die Kante gestellt, sodaß die Mündung des Gummischlauchs im Kolben möglichst hoch zu liegen kam. Durch die Kohlensäure wurde nun das im Kolben *s* enthaltene, zum Auswaschen des Niederschlags bestimmte Wasser in den Erlenmeyer-Kolben gedrückt. Hatte das Wasser in *K* die Schlauchmündung erreicht, so wurden die Hähne  $Q_2$  und  $Q_3$  wieder geschlossen und  $Q_1$  geöffnet, zugleich wurde

der Kolben *K* nach tüchtigem Umschütteln wieder in seine ursprüngliche Lage gebracht. Das in *K* angesammelte Wasser gelangte nun samt dem zurückgebliebenen Niederschlag infolge des Kohlensäuredruckes auf das Filter. Dieses Verfahren wurde so lange wiederholt, bis das bei  $Q_6$  abfließende Filtrat keine Salzsäure- bzw. Schwefelsäurereaction mehr zeigte. War dieser Punkt erreicht, so wurde an Stelle des Kolbens *s* mit Wasser ein solcher mit absolutem Alkohol gesetzt, welcher ebenfalls vorher durch gründliches Auskochen von Luft befreit worden war. Der Niederschlag wurde nun zum Schluß nach dem angegebenen Verfahren noch einige Male mit Alkohol ausgewaschen. Es geschah dies, um das Trocknen des Niederschlags, das wegen der leichten Zersetzlichkeit desselben nicht durch Erwärmen bewerkstelligt werden konnte, zu erleichtern. Das Trocknen geschah durch Evacuieren. Das Filtriergefäß *F* wurde zu diesem Zwecke bei  $Q_5$  und  $Q_6$  abgeschlossen und nach Entfernung des Bunsen'schen Ventils bei *B* mit einer Wasserstrahlluftpumpe verbunden. War das Trocknen soweit vorgeschritten, daß sich der Niederschlag von selbst vom Filter löste, so wurde die Substanz in ein Porzellanschälchen gebracht und in einem evacuierten Exsiccator so lange aufbewahrt, bis das Gewicht constant blieb. Substanzen mit geringerem Eisengehalt wurden nach dem Auswaschen mit Alkohol direct in den mit Kohlensäure gefüllten Exsiccator gebracht, worauf letzterer längere Zeit evacuiert wurde.

Auf diese Weise wurden die in den S. 262 usw. folgenden Tabellen I, IIa, IIb, IIIa und IIIb angeführten Substanzen hergestellt. Jede dieser fünf Tabellen stellt eine Versuchsreihe dar. Die ersten vier Columnen der Tabellen enthalten die bei der Fällung verwandten Mengen (in ccm) der oben beschriebenen Ausgangslösungen. In die nächsten drei Columnen ist die Anzahl der zugesetzten Calcium-, Magnesium- und Eisen-Mole eingetragen. Die übrigen Spalten enthalten die Resultate der Analysen und die spezifischen Gewichte.

Betrachten wir zunächst die Versuchsreihe I, so sehen wir, daß die Menge des verwandten Ammoniumsescuicarbonats und Chlorcalciums bei sämtlichen sechs Versuchen beibehalten wurde. Sie beträgt 150 bzw. 100 ccm. Die Quantitäten des verwandten Magnesiumsalzes und Mohr'schen Salzes dagegen wurden so verändert, daß die Summe der Cubikcentimeter stets 50 ergab. Es ist also bei sämtlichen Versuchen die Concentration an Calcium-, Magnesium- und Eisen-Molen constant erhalten worden.

Bei den Versuchen der Reihe IIa ist das Magnesium vollständig ausgeschaltet worden. Die Mengen an Calciumchlorid und Ammoniumsescuicarbonat wurden beibehalten und sind dieselben wie in der Tabelle I. Dagegen wurde der Zusatz an Mohr'scher Salzlösung von 10 zu 40 ccm erhöht.

Im Anschluß an diese Versuchsreihe wurden noch die Versuche der Tabelle IIb ausgeführt. Auch hier wurde das Magnesium ganz ausgeschaltet. Der Unterschied zwischen dieser Versuchsreihe und der vorhergehenden besteht darin, daß hier die Concentration constant gehalten wurde, und zwar ist die Concentration dieselbe, wie bei den in der Tabelle I angeführten Versuchen. Das Mohr'sche Salz veränderte ich wieder von 10 zu 40 ccm. Verwendete ich also im 12. Versuch 40 ccm einer normalen Mohr'schen Salzlösung, so enthalten diese 40 ccm 40 Mole Eisen. Die Summe der Magnesium-, Eisen und Calcium-Mole betrug bei den Versuchen der Tabelle I 400. Um nun diese Zahl beizubehalten, mußte ich als Ersatz für die 40 ccm Magnesiumchloridlösung, welche 40 Magnesium-Mole enthalten, 40 ccm einer normalen Calciumchloridlösung zusetzen. Auf diese Weise erreichte ich, daß bei den einzelnen Versuchen die Gesamtzahl der Mole und die Gesamtmenge der Flüssigkeit constant blieb. Führe ich diese Betrachtung für alle fünf Versuche durch, so erhalte ich die Zahlen, welche in den ersten vier Columnen angegeben sind. Die in runden Klammern beigefügte Bezeichnung bezieht sich auf die Concentration.

Zum Unterschied von den bisherigen Versuchsreihen wurde in der Tabelle IIIa das Calciumchlorid successive vermindert und zwar von 25 zu 25 ccm, das Mengenverhältnis der verwandten Magnesiumlösung zur Mohr'schen Salzlösung aber constant erhalten.

In enger Beziehung zu der eben behandelten steht die Versuchsreihe IIb. Auch hier wurde der Zusatz an Calciumchloridlösung gleichmäßig vermindert, hier jedoch außerdem dafür Sorge getragen, daß die Gesamtconcentration bei sämtlichen Versuchen constant blieb. Halten wir die beim Versuch 17 der Tabelle IIIa angewandte Concentration fest, so ändert sich an der Ausführung des Versuchs 22 nichts. Beim Versuch 23 verminderte ich den Zusatz an Calciumchlorid um 25 ccm einer halbnormalen Lösung, d. h. um 12,5 Calcium-Mole. Diese 12,5 Mole mußte ich



an Magnesiumsalz- bzw. Mohr'scher Salzlösung wieder zusetzen, um die Concentration constant zu erhalten. Damit nun zugleich das Verhältniß zwischen den verwandten Mengen an Magnesiumchlorid und Mohr'schem Salz erhalten blieb, mußte ich 10 Magnesium-Mole, d. h. 20 ccm einer halbnormalen Magnesiumchloridlösung, und 2,5 Eisen-Mole, d. h. 5 ccm einer halbnormalen Mohr'schen Salzlösung zusetzen. Führen wir die entsprechende Betrachtung für die übrigen Versuche der Tabelle durch, so erhalten wir die Zahlen der ersten vier Columnen.

## Die Untersuchung der Präparate.

### Mikroskopische Untersuchung.

Zwecks mikroskopischer Untersuchungen wurde nach dem Auswaschen mit Alkohol etwas von der im Kolben *K* (Fig. 4) zurückgebliebenen Substanz in feuchtem Zustande mittels eines Glasstabes auf einen Objectträger gebracht. Nachdem sämtlicher Alkohol verdunstet war, wurde die Substanz in eine Lösung von Canadabalsam in Chloroform eingebettet und mit einem Deckgläschen bedeckt.

Die mikroskopische Untersuchung ergab, daß es sich bei sämtlichen Versuchen um vollkommen einheitliche Substanzen handelte, die aus Sphärolithen bestanden (siehe Tafel IV). Diese Sphärolithe waren schwach doppelbrechend, zwischen gekreuzten Nicols zeigten sie farbige Ringe und ein schwarzes Kreuz. Der Charakter der Doppelbrechung erwies sich durchweg als negativ. Bei eisenreicheren Substanzen waren die Sphärolithe infolge der Oxydation schwach gelb gefärbt. Die gelbe Farbe war meist am Rande am intensivsten.

Ich lasse hier die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchung einiger Substanzen der Tabelle I folgen.

1. Versuch. Die Sphärolithe besitzen einen Durchmesser von ca.  $13\mu$ . Fast alle zeigen einen mehr oder weniger trüben Kern und eine deutliche Zonarstructur. Die Anzahl der Zonen ist in den meisten Fällen 3. Bei kleiner Blendenöffnung ist fast bei allen Sphärolithen eine deutliche radial-faserige Structur zu bemerken. Letztere ist meist in der zweiten Zone am schärfsten ausgeprägt. Die Oberfläche der einzelnen Sphärolithe ist im allgemeinen rau und zackig. Vollkommen kugelförmige Individuen sind selten. Sehr häufig kommen semmelförmige Verwachsungen vor.

2. Versuch. Der Durchmesser der Sphärolithe beträgt durchschnittlich  $40\mu$ . Die äußere Begrenzung ist besser als bei den Substanzen des Versuches 1. Vollkommene Kugelformen sind häufiger. Die Zonarstructur ist ebenfalls sehr deutlich. Die Anzahl der Zonen beträgt 3 und mehr. Dagegen ist die radialfaserige Structur weniger deutlich. Fast jeder Sphärolith enthält einen trüben Kern.



3. Versuch. Der Durchmesser der Sphärolithe ist ca.  $9\mu$  lang. Es herrscht hier eine auffallende Gleichmäßigkeit in der Größe der Sphärolithe. Die Doppelbrechung erscheint etwas stärker als bei (1) und (2). Alle Sphärolithe sind vollkommen rund und scharf begrenzt. Verwachsungen von mehreren Individuen sind viel seltener, auch das Auftreten eines trüben Kerns in den Sphärolithen ist bei weitem nicht mehr so häufig. Concentrisch-schalige und radialfaserige Structuren sind zu erkennen.

4. Versuch. Die Sphärolithe besitzen einen Durchmesser von 6 bis  $8\mu$ . Die Begrenzung der einzelnen Individuen ist ausgezeichnet scharf. Trübe Kerne sind nicht vorhanden. Concentrisch-schalige und radialfaserige Structuren treten zurück. Meist ist überhaupt keine Structur zu erkennen, jedoch verrät das schwarze Kreuz einen radialfaserigen Bau. Solche Sphärolithe sehen aus wie kreisrunde, gleichmäßig gelb gefärbte Scheibchen. Zuweilen sind am Rande der Sphärolithe zwei ganz schmale Zonen zu erkennen.

Fassen wir die wichtigsten der an diesen vier Substanzen gemachten Beobachtungen zusammen, so ergibt sich:

Die Größe der Sphärolithe nimmt ab mit zunehmendem Eisengehalt. Die Doppelbrechung scheint bei eisenreicheren Sphärolithen stärker zu sein als bei eisenärmeren. Der Eisengehalt übt ferner auf die äußere Form der Sphärolithe einen deutlichen Einfluß aus. Eisenreichere sind regelmäßiger geformt und schärfer begrenzt als eisenarme. Concentrisch-schalige und radialfaserige Structuren werden bei zunehmendem Eisengehalt immer feiner und schließlich ganz unsichtbar. Ferner ist die Beobachtung gemacht worden, daß gerade solche Sphärolithe, welche einen Kern enthalten, die concentrisch-schalige und radialfaserige Structur am deutlichsten zeigen.

Zu ganz ähnlichen Resultaten führte auch die Untersuchung der Substanzen der übrigen Tabellen. Ich will hier noch die Resultate der an den Substanzen der Tabelle IIa gemachten Untersuchungen kurz anführen:

7. Versuch. Die Größe der fast farblosen Sphärolithe ist sehr verschieden. Ihr Durchmesser schwankt zwischen 10 und  $18\mu$ . Die äußere Begrenzung der einzelnen Individuen ist teilweise sehr schlecht, die Formen sind unregelmäßig. Sehr zahlreich sind die Verwachsungen von kleineren und größeren Sphärolithen. Die concentrisch-schalige Structur ist besonders bei den größeren Sphärolithen sehr schön ausgebildet, auch sind trübe Kerne ziemlich häufig. Es sind meist drei Zonen vorhanden. Stellenweise ist auch die radialfaserige Structur sehr deutlich zu erkennen.

9. Versuch. Die Sphärolithe sind ziemlich groß. Sie erreichen einen Durchmesser von  $20\mu$ . Concentrisch-schalige und radialfaserige Structuren sind hier sehr gut zu sehen, dagegen treten die trüben Kerne in den Sphärolithen ziemlich selten auf. Die Ausbildung der Sphärolithe ist hier

ausgezeichnet. Sie besitzen fast ausschließlich vollkommene Kugelgestalt. Merkwürdigerweise scheint jedoch hier die Zersetzung im Centrum der Sphärolithe begonnen zu haben.

14. Versuch. Der Durchmesser der Sphärolithe beträgt  $7\mu$ . Ganz vereinzelt sind auch etwas größere. Jeder Sphärolith ist kugelförmig. Zonarstruktur ist fast nicht zu sehen, nur stellenweise sind am Rande ein oder zwei ganz schmale Schalen zu erkennen. Die radialfaserige Structur ist so fein, daß sie überhaupt nicht zu erkennen ist. Hier scheint die gelbe Farbe am Rande der Sphärolithe intensiver zu sein.

Allgemein muß hier hervorgehoben werden, daß die Sphärolithbildung in den Tabellen II, wo das Magnesium fehlt, vollkommener ist als in den übrigen. Die Individuen sind im allgemeinen größer und zeigen die charakteristischen Structurarten deutlicher.

Ich kann mich bei der Betrachtung der Resultate der mikroskopischen Untersuchungen auf diese beiden Tabellen beschränken, da die übrigen in dieser Hinsicht nichts neues bieten.

Zum Vergleiche habe ich auch einen reinen Ferrocarbonat-Niederschlag von der auf S. 268 angegebenen Zusammensetzung auf dieselbe Weise untersucht. Auch hier handelte es sich um optisch negative Sphärolithe, die aber außerordentlich klein (Durchmesser =  $4\mu$ ), kugelförmig und frei von Kernen sind. Von den beiden Structurarten ist nur die concentrisch-schalige zu erkennen, aber auch nur sehr selten. Das Vorhandensein der radialfaserigen Structur wird nur durch das schwarze Kreuz angezeigt.

An dieser Stelle möchte ich noch auf eine Erscheinung hinweisen, welche ich besonders an denjenigen Substanzen beobachtet habe, die mit Magnesiumsulfat hergestellt worden waren. Bei solchen Präparaten treten die trüben Kerne in den Sphärolithen besonders häufig und groß auf. Oft hat es den Anschein, als ob der Kern aus winzigen Kryställchen bestünde. Ich glaube deshalb die Annahme machen zu dürfen, daß diese Kerne aus Gypskryställchen bestehen. Es haben sich wahrscheinlich bei der Fällung zunächst Gypskryställchen abgeschieden, um welche herum sich dann das Mischcarbonat abgesetzt hat. Ich werde bei der chemischen Untersuchung auf dieses Problem noch einmal zurückkommen.

#### Chemische Untersuchungen.

Zur Analyse wurden 0,3—0,4 g Substanz in überschüssiger verdünnter Salzsäure unter Erwärmen gelöst. Nachdem das Eisenoxydul durch Kochen mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure oxydiert worden war, wurde das Eisen mit Ammoniak als Hydroxyd gefällt und als Oxyd gewogen. Das Calcium wurde als Oxalat und das Magnesium als Pyrophosphat bestimmt. An einer anderen Probe (ca. 0,3 g) wurde aus dem Glühverlust der Gehalt an Kohlensäure und Wasser ermittelt.

Als Beispiel führe ich eine ausführliche Analyse von der Substanz 2 der Tabelle I an. Die genannte Substanz wurde, nachdem sie ca. 24 Stunden (von der Filtration an gerechnet) im evacuierten Exsiccator aufbewahrt worden war, im Trockenschrank bei ca. 75° 4 Stunden lang getrocknet. Von dieser getrockneten Substanz wurden 0,3949 g zur Bestimmung der Basen und 0,3268 g zur Bestimmung des Glühverlustes verwandt. Zur Ermittlung des Glühverlustes wurde die Substanz im offenen Tiegel bis zur Gewichtsconstanz geglüht. Das Resultat der Analyse war folgendes:

12,71 %	FeO
40,64 %	CaO
1,98 %	MgO
44,38 %	Glühverlust
<hr/>	
99,71 %	

Hierbei stellt die Zahl 44,38 bereits den corrigierten Glühverlust dar. Der durch Glühen unmittelbar festgestellte Gewichtsverlust kann nicht direct zur Berechnung des Kohlensäure- und Wassergehaltes benutzt werden. Es muß berücksichtigt werden, daß beim Glühen das Eisenoxydul in Eisenoxyd übergeht ( $2FeO + O = Fe_2O_3$ ). Es muß also von dem direct gefundenen Glühverlust die den 12,71 % FeO äquivalente Menge Sauerstoff abgezogen werden. Auf diese Weise wurde die Zahl 44,38 erhalten. Dieser corrigierte Glühverlust gibt die Summe von Kohlensäure und Wasser an. Um nun den Wassergehalt selbst zu ermitteln, berechnete ich die Menge Kohlensäure, welche zur Bindung der gefundenen Oxyde nötig ist. Es ergeben sich folgende Werte:

12,71 %	FeO	brauchen	7,77 %	CO <sub>2</sub>
40,64 %	CaO	„	31,93 %	CO <sub>2</sub>
1,98 %	MgO	„	2,16 %	CO <sub>2</sub>
				<hr/>
				41,86 % CO <sub>2</sub>

Durch Bildung der Differenz Glühverlust — Kohlensäure erhielt ich den Wassergehalt. Für unser Beispiel ergeben sich demnach

44,38 %	Glühverlust
— 41,86 %	Kohlensäure
<hr/>	
2,52 %	Wasser

Zur Prüfung der so erhaltenen Resultate wurden von einigen wenigen Substanzen, so auch von der Substanz 2 der Tabelle I, besondere Kohlensäure- und Wasserbestimmungen ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurden ca. 0,5 g Substanz in ein Porzellanschiffchen gebracht und in einer schwer schmelzbaren Glasröhre im Luftstrom geglüht. Das Wasser wurde durch festes Chlorcalcium und die Kohlensäure durch eine concentrirte Lösung von Kalilauge aufgefangen. Die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhren

Tabelle I.  
Versuche über die Vertretbarkeit des Magnesiums in Calcium-Magnesiumcarbonaten  
durch Eisenoxydul bei constanter Concentration.

Temp. 20°—24°.

Nr.	Verwandte Lösungen in cem				Anzahl der verwandten Mole			Analyse in o/o.				Analyse, bezogen auf wasserfreie Salze			Mol.-Proportionen			Spec. Gew.
	Mohr. Salz	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	Amm.- Carb.	Ca	Fe	Mg	CaCO <sub>3</sub>	FeCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	CaCO <sub>3</sub>	FeCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	FeCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	
1	5	45	400	450	50	5	45	80,86	42,48	4,94	2,20	82,53	42,43	5,04	8253	4072	598	2,623
2	40	40	400	450	50	40	40	72,57	20,48	4,44	2,52	74,87	24,07	4,26	83,47	40,80	6,03	
3	45	35	400	450	50	45	35	65,77	27,94	3,49	2,97	67,89	28,82	3,29	7467	4817	505	
4	20	30	400	450	50	20	30	59,88	34,30	2,02	3,48	62,24	35,65	2,44	76,28	48,56	5,46	2,677
5	25	25	400	450	50	25	25	54,94	39,90	1,44	3,85	57,26	44,59	4,45	6789	2484	390	
6	30	20	400	450	50	30	20	50,94	44,60	—	4,23	53,30	46,70	—	70,26	25,71	4,03	
															6224	3074	249	2,704
															65,49	32,20	2,61	
															5726	3585	437	
															60,61	37,94	4,45	—
															5330	4026	—	
															56,97	43,03	—	



ergab den Wassergehalt und die des Kaliapparates den Kohlensäuregehalt. Die so gefundenen Resultate stimmten ziemlich gut mit den aus dem Glühverlust erhaltenen überein. Für das angeführte Beispiel wurde auf diese Weise ein Wassergehalt von 2,73 % festgestellt.

Die Colonnen 8—12 der Tabellen I—IIIb enthalten die directen Ergebnisse der Analysen in Procenten. In die Colonnen 13—15 sind die Procentzahlen der Analysen, bezogen auf wasserfreie Substanzen, eingetragen. Für diese Zahlen sind die Molekularproportionen berechnet worden, welche in den nächsten drei Colonnen zusammengestellt sind.

Betrachtet man zunächst die Tabelle I, so erkennt man, daß das Ferrocarbonat außerordentlich leicht in das Calcium-Magnesiumcarbonat eintritt, und daß dies hauptsächlich auf Kosten des Magnesiumcarbonats geschieht. Aber auch der Gehalt an Calciumcarbonat wird bedeutend herabgedrückt. Der 6. Versuch der Tabelle liefert ein reines Calcium-Ferrocarbonat. Trotz eines Zusatzes von 20 ccm Magnesialösung tritt hier kein Magnesium mehr in das Mischsalz ein.

Das Eisenoxydul wurde bei sämtlichen Versuchen vollständig gefällt, denn das Filtrat war bis auf geringe Spuren frei von Eisen. Dagegen blieb stets etwas Kalk und viel Magnesia in Lösung. Das geht auch aus den Versuchen der Tabelle I hervor, wenn wir die Molekularproportionen mit der Anzahl der verwandten Calcium-, Eisen- und Magnesium-Mole vergleichen. Zu diesem Zwecke habe ich die Molekularproportionen (Quotient aus Procentzahl und Molekulargewicht) auf 100 berechnet und die so gefundenen Zahlen in den Tabellen unter die eigentlichen Molekularproportionen gesetzt.

Für den Versuch 1 z. B. steht die Anzahl der verwandten Calcium-, Eisen- und Magnesium-Mole im Verhältnis  $50:5:45 = 10:1:9$ . Im Niederschlag dagegen besteht zwischen der Anzahl der Calciumcarbonat-, Eisencarbonat- und Magnesiumcarbonat-Mole das Verhältnis  $83:11:6$ . Vergleichen wir diese beiden Proportionen miteinander, so sehen wir, daß sowohl Kalk als auch Magnesia, von letzterer jedoch bedeutend mehr, in Lösung geblieben ist. Während in der Lösung vor der Fällung das Magnesium dem Eisen gegenüber in beträchtlichem Überschuß vorhanden war, überwiegt im Niederschlag das Eisen. Zu demselben Resultat gelangt man, wenn man diesen Vergleich für die übrigen Versuche dieser Tabelle durchführt. Auf den Wassergehalt der einzelnen Substanzen werde ich am Ende dieses Capitels etwas näher eingehen.

Bevor ich die chemische Betrachtung über diese Versuchsreihe schließe, muß ich noch auf eine gelegentlich gemachte Beobachtung hinweisen, welche mir bei meinen Untersuchungen zuweilen gewisse Schwierigkeiten machte. Im Capitel über die mikroskopischen Untersuchungen machte ich darauf

aufmerksam, daß die trüben Kerne in den Sphärolithen teilweise beträchtlich groß sind und dann aussehen, als ob sie aus vielen kleinen Kryställchen beständen. Wie schon oben bemerkt wurde, handelt es sich ausschließlich um Substanzen, welche mit Magnesiumsulfat hergestellt worden waren. Solche Präparate lösten sich in kalter verdünnter Salzsäure nicht zu einer klaren Flüssigkeit, sondern ließen eine Trübung zurück, die beim Kochen vollständig verschwand. Versetzte man nun die klare salzsaure Lösung mit Chlorbaryum, so entstand eine Trübung. Es mußte also in den Mischsalzen Schwefelsäure enthalten sein. Es wurden auch einige Schwefelsäurebestimmungen ausgeführt, welche einen Gehalt bis zu 4% ergaben. Alle Substanzen, welche diese Reaction zeigten, wurden zunächst von der weiteren Untersuchung ausgeschaltet und sind in der Tabelle nicht mit angeführt. Ich glaubte zunächst diese Unreinheit auf ein mangelhaftes Auswaschen zurückführen zu müssen, da andere, unter denselben Bedingungen angestellte Versuche vollständig schwefelsäurefreie Substanzen lieferten. Ich wiederholte deshalb das Auswaschen, die Schwefelsäurereaction war jedoch nicht zu beseitigen, ein Zeichen, daß die Erscheinung auf Einschlüsse der Sphärolithe an Mutterlauge oder Gyps zurückzuführen ist. Die Vermutung, daß die trüben Kerne aus Gypskryställchen bestehen, wird also hier gerechtfertigt. Die Substanzen, an welchen die eben behandelte Beobachtung gemacht wurde, waren, wie schon bemerkt wurde, ausschließlich mit Magnesiumsulfatlösung hergestellt worden. Zum Vergleiche wurden nebenbei auch einige Versuche unter Verwendung von Magnesiumchloridlösung gemacht, welche in chemischer Hinsicht dieselben Resultate lieferten. Die Verunreinigungen durch Schwefelsäure blieben jetzt bei den eisenarmen Substanzen ganz aus; bei den eisenreicheren waren sie ab und zu noch zu bemerken, aber in weit geringerem Maße als bei den mit Magnesiumsulfat hergestellten Niederschlägen. Diese Beobachtung veranlaßte mich, bei meinen sämtlichen weiteren Versuchen das Magnesiumsulfat auszuschalten und nur Magnesiumchlorid zu verwenden. In der Tabelle I sind ebenfalls nur mit Magnesiumchloridlösung angestellte Versuche angeführt.

Von den Versuchen der Tabelle IIa ist besonders Nr. 11 von Wichtigkeit. Bei diesem sind 50 ccm Mohr'sches Salz und 100 ccm Chlorcalcium verwandt worden. Da die Mohr'sche Salzlösung in bezug auf Ferrosulfat-Mole doppelt so concentrirt ist wie die Chlorcalciumlösung in bezug auf Calciumchlorid-Mole, so sind gleich viel Ferrosulfat- und Calciumchlorid-Mole zugesetzt worden. Das resultierende Mischcarbonat besteht aus ca.  $3\frac{1}{2}$  Molekülen Calciumcarbonat und  $5\frac{1}{2}$  Molekülen Ferrocarbonat. Es ist aus dieser wie auch aus der Tabelle I zu ersehen, daß das Ferrocarbonat viel größere Neigung besitzt, mit Calciumcarbonat Mischcarbonate zu bilden als das Magnesiumcarbonat.

Die in der Tabelle IIb zusammengestellten Versuche liefern eine Reihe

Temp. 24°.

Tabelle IIa. Versuche ohne Magnesiumsalze bei wechselnder Concentration.

Nr.	Verwandte Lösungen in cem			Anzahl der verwandten Mole			Analyse in o/o				Analyse, bezogen auf wasserfreie Salze			Mol.-Proportionen			Spec. Gew.		
	Mohr. Salz	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	Amn.- Carb.	Ca	Fe	Mg	CaCO <sub>3</sub>	FeCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	Summe	CaCO <sub>3</sub>	FeCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>		FeCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>
7	40	—	400	450	50	40	—	78,58	48,53	—	2,72	99,83	80,92	19,08	—	8092	1645	—	2,609
8	20	—	400	450	50	20	—	65,24	30,87	—	3,53	99,64	67,87	32,43	—	6787	2770	—	—
9	30	—	400	450	50	30	—	52,84	42,52	—	4,57	99,93	55,44	44,59	—	5544	3844	—	2,694
40	40	—	400	450	50	40	—	44,69	52,76	—	5,24	99,66	44,44	55,86	—	4444	4816	—	—
44	50	—	400	450	50	50	—	32,42	64,56	—	5,80	99,78	34,49	65,54	—	3449	5647	—	2,733

Temp. 24°.

Tabelle IIb. Versuche ohne Magnesiumsalze bei constanter Concentration.

Nr.	Verwandte Lösungen in cem			Ann.- Carb.	Anzahl der verwandten Mole			Analyse in %				Analyse, bezogen auf wasserfreie Salze			Mol.-Proportionen			Spec. Gew.	
	Mohr. Salz				Ca	Fe	Mg	CaCO <sub>3</sub>	FeCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	Summe	CaCO <sub>3</sub>	FeCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	FeCO <sub>3</sub>		MgCO <sub>3</sub>
		MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>																
42	40(n)	—	400(n/2) 40(n)	450	90	40	—	85,56	42,28	—	2,52	100,36	87,44	42,56	—	8744	4082	—	2,607
43	20(n)	—	400(n/2) 30(n)	450	80	20	—	72,07	24,40	—	3,46	99,63	74,74	25,29	—	7417	2480	—	
44	30(n)	—	400(n/2) 20(n)	450	70	30	—	58,75	36,94	—	4,04	99,70	64,43	38,57	—	6443	3326	—	2,685
45	40(n)	—	400(n/2) 40(n)	450	60	40	—	45,54	49,33	—	4,92	99,79	48,04	54,99	—	4804	4482	—	
46	50(n)	—	400(n/2)	450	50	50	—	32,42	64,56	—	5,80	99,78	34,49	65,51	—	3449	5647	—	2,733

Tabelle IIIa. Versuche bei vermindertem Kalkgehalt und wechselnder Concentration. Temp. 21°.

Nr.	Verwandte Lösungen in ccm			Amm.- Carb.	Anzahl der verwandten Mole			Analyse in %					Analyse, bezogen auf wasserfreie Salze				Mol.-Proportionen			Spec. Gew.
	Mohr. Salz	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>		Ca	Fe	Mg	CaCO <sub>3</sub>	FeCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	Summe	CaCO <sub>3</sub>	FeCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	FeCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>		
47	40	40	400	450	50	40	40	72,57	20,48	4,44	2,52	99,74	74,67	21,07	4,26	74,67	1847	505	2,623	
48	40	40	75	450	37,5	40	40	64,73	26,54	5,22	3,47	99,66	67,08	27,50	5,42	67,08	2374	632	5,46	
49	40	40	50	450	25	40	40	52,40	36,26	7,40	4,33	100,09	54,72	37,87	7,44	69,00	24,39	6,64		
20	40	40	25	450	42,5	40	40	32,25	54,35	8,16	5,06	99,82	34,04	57,36	8,60	56,94	33,95	9,14	2,688	
24	40	40	—	450	0	40	40	—	88,55	40,07	6,04	99,63	—	89,24	40,76	—	7693	4275	2,797	
																	85,78	44,22		

Tabelle IIIb. Versuche bei vermindertem Kalkgehalt und constanter Concentration. Temp. 21°.

Nr.	Verwandte Lösungen in ccm			Anzahl der verwandten Mole	Analyse in o/o				Analyse, bezogen auf wasserfreie Salze			Mol.-Proportionen			Spec. Gew.						
	Mohr. Salz	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>		Ammon- Carb.	Ca	Fe	Mg	CaCO <sub>3</sub>	FeCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	Summe	CaCO <sub>3</sub>		FeCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>				
22	10(n)	40(n)	100(n/2)	450	50	40	40	72,57	20,48	4,44	2,52	99,74	74,67	21,07	4,26	7467	4847	505	2,623		
23	10(n) 5(n/2)	40(n) 20(n/2)	75(n/2)	450	37,5	42,5	50	54,42	38,44	4,30	3,34	400,44	56,20	39,36	4,44	5620	3393	0529	58,90	5,54	
24	10(n) 10(n/2)	40(n) 40(n/2)	50(n/2)	450	25	45	60	39,07	51,37	4,62	4,73	99,79	41,40	54,04	4,86	4410	4659	0579	43,97	49,84	6,49
25	10(n) 45(n/2)	40(n) 60(n/2)	25(n/2)	450	42,5	47,5	70	49,74	70,49	4,86	5,33	100,42	20,83	74,05	5,12	2083	6384	0640	22,95	70,33	6,72
26	10(n) 20(n/2)	40(n) 80(n/2)	—	450	—	20	80	—	88,06	5,44	6,34	99,84	—	94,48	5,82	—	8149	690	92,47	7,83	2,843



von Mischsalzen, in denen sich das Mengenverhältnis von Calciumcarbonat zu Ferrocarbonat stetig ändert. Der 16. Versuch der Tabelle ist identisch mit dem 11. Versuch in der Tabelle IIa.

Aus den Versuchsreihen IIa und IIb geht also hervor, daß sich Calciumcarbonat und Ferrocarbonat in allen Verhältnissen mischen.

Werfen wir einen Blick auf die Analysenresultate der Tabelle IIIa, so sehen wir, daß der Gehalt an Calciumcarbonat keineswegs gleichmäßig abnimmt, sondern daß die Abnahme immer stärker wird. Ferner beobachten wir, daß der Gehalt an Magnesiumcarbonat ziemlich gleichmäßig steigt, jedoch in verhältnismäßig geringem Maße. Es geht also aus diesen Versuchen hervor, daß das Calciumcarbonat zum weitaus größten Teile durch Ferrocarbonat ersetzt wird. Der 21. Versuch liefert ein Ferro-Magnesiumcarbonat aus ca.  $7\frac{1}{2}$  Molekülen Ferrocarbonat und 1 Molekül Magnesiumcarbonat.

Die Analysenresultate der Tabelle IIIb zeigen, daß der Gehalt an Calciumcarbonat zwar ständig abnimmt, aber durchaus nicht gleichmäßig. Der 22. Versuch ist identisch mit dem Versuch 2 der Tabelle I und 17 der Tabelle IIIa. Die geringste Differenz besteht zwischen (23) und (24). Sie beträgt 15,10 %. Die Differenz zwischen (22) und (23) ist etwas größer und beträgt 18,47 %. Nahezu gleich sind die Differenzen zwischen (24) und (25) und zwischen (25) und (26). Sie betragen 20,27 bzw. 20,83 %. Entsprechende Unstetigkeiten finden wir in der Reihe des Eisencarbonats. Nahezu stetig ist dagegen die Zunahme des Magnesiumgehaltes.

Bevor ich die chemische Betrachtung der Tabellen schließe, möchte ich noch etwas näher auf den Wassergehalt der einzelnen Substanzen eingehen.

Das Trocknen bewerkstelligte ich, wie schon oben bemerkt wurde, dadurch, daß ich die Substanz solange in einem evacuierten Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure aufbewahrte, bis keine Gewichtsabnahme mehr festzustellen war. Einige in diesem Zustande analysierten Substanzen ergaben noch einen Wassergehalt von 6—7 %. Ich suchte nun das weitere Trocknen durch Erwärmen im Trockenschrank herbeizuführen, was sehr oft eine Zersetzung der betreffenden Substanz zur Folge hatte. Auf diese Weise gelang es mir allerdings in den meisten Fällen, den Wassergehalt bedeutend herabzudrücken. Ferner versuchte ich mehrmals das Wasser dadurch zu entfernen, daß ich die Substanz einige Male mit Alkohol ausspülte und den Alkohol im Vacuum verdunsten ließ. Aber auch auf diese Weise kam ich nicht zum Ziele.

Aus sämtlichen Versuchen geht hervor, daß der Wassergehalt mit zunehmendem Eisengehalt zunimmt. Es müßte also zunächst angenommen werden, daß das Wasser als Krystallwasser an das Eisencarbonat gebunden ist.

Nach Dammer<sup>2)</sup> wurde von Sénarmont wasserfreies Eisenoxydulcarbonat als grauweißes, aus Rhomboëdern bestehendes Pulver durch 36 stündiges Erhitzen von Eisenvitriollösung mit Natriumbicarbonat auf 450° und darüber, ferner aus Eisenchlorür und Calciumcarbonat bei 200° gewonnen. Außer diesem wasserfreien Eisencarbonat ist noch ein wasserhaltiges von der Zusammensetzung  $FeCO_3 + H_2O$  bekannt. Nach Dammer wird es durch Fällen einer Eisenoxydulsalzlösung mit Natriumcarbonat, Auswaschen und Trocknen bei Luftabschluß als grünweißes oder weißes Pulver erhalten. Durch Fällen von 100 ccm einer doppelt normalen Mohrschen Salzlösung mit 150 ccm einer  $4\frac{1}{2}$  normalen Ammoniumsquesquicarbonatlösung bei 22° erhielt ich ein Product von der Zusammensetzung:

$$\begin{array}{r} 89,94 \% \text{ } FeCO_3 \\ 9,62 \% \text{ } H_2O \\ \hline 99,53 \% \end{array}$$

Diese Verbindung bestand aus mikroskopisch kleinen Sphärolithen. Das wasserhaltige Eisenoxydulcarbonat mit einem Molekül Wasser würde die Zusammensetzung:

$$\begin{array}{r} 86,56 \% \text{ } FeCO_3 \\ 13,44 \% \text{ } H_2O \end{array} \quad \text{besitzen.}$$

Fragen wir uns nun: welche von diesen beiden Verbindungen ist in den vorliegenden Mischsalzen enthalten? Bevor ich an die Beantwortung dieser Frage gehe, muß ich eine Beobachtung anführen, welche bei der Lösung dieses Problems berücksichtigt werden muß. Es zeigte sich nämlich, daß der Wassergehalt durch Verminderung des Zusatzes an Eisensalz nie unter 2% heruntergedrückt werden kann. Ebenfalls aus Sphärolithen bestehende Calcium-Magnesiumcarbonate sind von Schmidt<sup>3)</sup> auf ganz analoge Weise hergestellt worden. Dieselben ergaben einen Wassergehalt von ca. 2%. Wenn wir annehmen, daß sämtliches Wasser an das Eisencarbonat gebunden ist, so reicht es doch nicht aus, um mit Ferrocronat zusammen die Verbindung  $FeCO_3 + H_2O$  zu bilden. Zum Beweis führe ich die Molekularproportionen für Eisencarbonat und Wasser einiger Substanzen an.

	$FeCO_3$	:	$H_2O$
Versuch 2:	1765	:	1400 = 1:0,8
-	5:	3439	: 2138 = 1:0,6
-	9:	3666	: 2539 = 1:0,7
-	11:	3182	: 2244 = 1:0,7
-	20:	4685	: 2811 = 1:0,6
-	24:	4604	: 2600 = 1:0,56

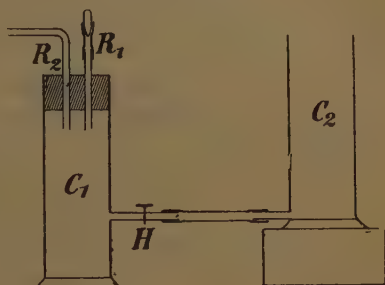
Die Existenz eines Eisencarbonats mit weniger als einem Molekül Wasser ist sehr unwahrscheinlich. Da nun, wie die mikroskopische Unter-

suchung gezeigt hat, die radialfaserige Structur mit zunehmendem Eisen-gehalt immer feiner wird, so glaube ich die Annahme machen zu dürfen, daß das sämtliche Wasser von den Sphärolithen eingeschlossen wird. Die feine und dichte Structur bedingt, daß das Wasser beim Trocknen der Substanzen aus dem Innern der Sphärolithe nicht entweichen kann.

### Die Bestimmung der specifischen Gewichte.

Zur Bestimmung der specifischen Gewichte wurde die Vorrichtung gebraucht, welche Fig. 6 darstellt. Es handelt sich im wesentlichen um zwei Glascylinder  $C_1$  und  $C_2$ . Der Cy-

Fig. 6.



linder  $C_1$  trägt in einer Höhe von 8 cm vom Boden des Gefäßes aus gerechnet eine Zuflußröhre, die mittels eines Glashahnes  $H$  verschlossen werden kann. Der ganze Cylinder ist verschlossen durch einen doppelt durchbohrten Korkstopfen, in welchen zwei Glasröhrchen, eine gerade  $R_1$  und eine gebogene  $R_2$ , eingesetzt sind. Um ein luftdichtes Schließen des Stopfens zu bewirken, ist dieser noch mit einer Schicht Siegelack bedeckt. Der Cylinder  $C_2$  ist offen und trägt dicht über dem Boden ebenfalls ein Ansatzrohr. Die Verbindung beider Cylinder wird durch einen Gummischlauch hergestellt. Die einzelnen Bestimmungen wurden auf folgende Weise ausgeführt:

Die Substanz wurde durch die Röhre  $R_1$  in den sorgfältig getrockneten Cylinder  $C_1$  gebracht und die Röhre  $R_1$  durch einen Gummischlauch mit Glasstopfen luftdicht verschlossen. Die Röhre  $R_2$  wurde mit der Luftpumpe verbunden und, nachdem der Glashahn  $H$  geschlossen worden war, der Cylinder  $C_1$  luftleer gepumpt. Dieses Verfahren hatte den Zweck, die von der feinpulverigen Substanz festgehaltene Luft zu entfernen. Das Evacuieren wurde mehrmals wiederholt und unterdessen in den Cylinder  $C_2$  eine Thoulet'sche Lösung gebracht, welche nahezu das specifische Gewicht der zu untersuchenden Substanz besaß. Durch Öffnen des Hahnes  $H$  wurde ein Teil der Thoulet'schen Lösung in den Cylinder  $C_1$  gelassen und von neuem evacuirt, bis keine Blasen mehr in der Flüssigkeit aufstiegen. Die Correction der Concentration der Lösung geschah im Cylinder  $C_2$ . Die Bestimmung der specifischen Gewichte wurde auch zuweilen in großen, dickwandigen Reagensgläsern mit Erfolg ausgeführt.

Was nun die für die specifischen Gewichte gefundenen Werte betrifft, so muß ich bemerken, daß sie sich nicht durch große Genauigkeit auszeichnen. Es ist sehr schwer, specifische Gewichte von so feinpulverigen

und außerdem noch so leicht zersetzlichen Substanzen einigermaßen genau zu bestimmen. Die in die Tabellen eingetragenen Werte sind Mittelwerte aus je drei Beobachtungen. Die Thoulet'sche Lösung wurde so lange corrigiert, bis nichts mehr von der Substanz auf dem Boden saß, d. h. es wurde immer das spezifische Gewicht der schwersten Teilchen bestimmt. Die Bestimmungen wurden mit der Mohr'schen Wage ausgeführt. Ich lasse die einzelnen Bestimmungen hier folgen:

Tabelle I.

	2. Versuch:	4. Versuch:	6. Versuch:
1. Probe:	2,607	2,680	2,694
2. - :	2,634	2,674	2,744
3. - :	2,629	2,684	2,697
	<hr/> 7,870	<hr/> 8,032	<hr/> 8,102
Mittel:	2,623	2,677	2,704

Tabelle IIa.

	7. Versuch:	9. Versuch:	11. Versuch:
1. Probe:	2,645	2,688	2,722
2. - :	2,605	2,692	2,735
3. - :	2,606	2,702	2,743
	<hr/> 7,826	<hr/> 8,082	<hr/> 8,200
Mittel:	2,609	2,694	2,733

Tabelle IIb.

	12. Versuch:	14. Versuch:	16. Versuch:
1. Probe:	2,624	2,693	2,729
2. - :	2,599	2,678	2,756
3. - :	2,599	2,683	2,753
	<hr/> 7,822	<hr/> 8,054	<hr/> 8,238
Mittel:	2,607	2,685	2,746

Tabelle IIIa.

	17. Versuch:	19. Versuch:	21. Versuch:
1. Probe:	2,648	2,679	2,778
2. - :	2,630	2,671	2,805
3. - :	2,622	2,744	2,807
	<hr/> 7,870	<hr/> 8,064	<hr/> 8,390
Mittel:	2,623	2,688	2,797



Tabelle IIIb.

	22. Versuch:	24. Versuch:	26. Versuch:
1. Probe:	2,618	2,724	2,834
2. - :	2,630	2,692	2,801
3. - :	2,622	2,704	2,807
	7,870	8,144	8,439
Mittel:	2,623	2,705	2,813

Die auf angegebene Weise gefundenen Mittelwerte sind in die letzte Colonne der Tabellen eingetragen.

Die so gefundenen specifischen Gewichte werde ich nun benutzen, um die Frage zu entscheiden, in welcher Modification der kohlensaure Kalk in den Mischcarbonaten auftritt. Zu diesem Zwecke ist es nötig, die specifischen Gewichte der wasserfreien Substanzen zu berechnen.

Ist  $d$  das specifische Gewicht der wasserhaltigen Substanz,  $d_1$  dasjenige der wasserfreien und  $a$  der Procentgehalt an Wasser, so kann man  $d_1$  berechnen nach der Formel

$$\frac{100}{d} = \frac{100 - a}{d_1} + a$$

oder

$$d_1 = \frac{100 - a}{\frac{100}{d} - a}$$

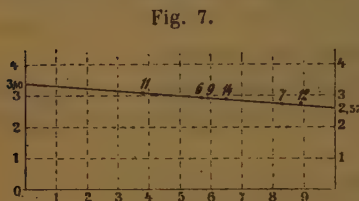
Tabelle IV.

Zusammenstellung der zur graphischen Darstellung (Fig. 7) verwandten Substanzen.

Nr.	Analyse, berechnet auf 100			Analyse, berechnet auf wasserfreie S.		Mol.-Proportionen, ber. auf 10		Spec. Gewichte	
	$CaCO_3$	$FeCO_3$	$H_2O$	$CaCO_3$	$FeCO_3$	$CaCO_3$	$FeCO_3$	mit $H_2O$ beobachtet	ohne $H_2O$ berechnet
6	51,04	44,72	4,24	53,30	46,70	5,697 5,7	4,303 4,3	2,704	2,924
7	78,74	18,56	2,73	80,92	19,08	8,344 8,3	1,689 1,7	2,609	2,732
9	52,88	42,55	4,57	55,44	44,59	5,904 5,9	4,096 4,1	2,694	2,932
11	32,49	64,70	5,84	34,49	65,54	3,792 3,8	6,208 6,2	2,733	3,060
12	85,25	12,24	2,54	87,44	12,56	8,899 8,9	1,104 1,1	2,607	2,743
14	58,93	37,02	4,05	64,43	38,57	6,488 6,5	3,542 3,5	2,685	2,894
16	32,49	64,70	5,84	34,49	65,54	3,792 3,8	6,208 6,2	2,733	3,060

Der Einfachheit halber beschränke ich mich auf die magnesiafreien Substanzen, welche ich in der Tabelle IV auf S. 271 zusammengestellt habe. In die ersten drei Colonnen sind die Analysenwerte, auf 100 berechnet, eingetragen worden. Die nächsten beiden Spalten enthalten die procentische Zusammensetzung der wasserfreien Substanzen, und hierauf folgen die auf 10 berechneten Molekularproportionen. In der vorletzten Colonne sind die beobachteten specifischen Gewichte der wasserhaltigen ( $d$ ) und in der letzten die berechneten der wasserfreien Substanzen ( $d_1$ ) angeführt.

Das specifische Gewicht des Calciumcarbonats ermittle ich nun aus den für  $d_1$  gefundenen Werten durch Extrapolation. Zu diesem Zwecke trage ich die Molekularproportionen und specifischen Gewichte in ein Coordinatensystem (Fig. 7) ein, und zwar auf die Abscisse das Verhältniß von Calciumcarbonat zu Eisencarbonat, bezogen auf 10, und auf die Ordinate die specifischen Gewichte ( $d_1$ ). Es zeigt sich nun, daß die gefundenen Punkte fast genau in einer



Geraden liegen. Bringe ich diese Gerade mit den im Anfangs- und Endpunkt der Abscisse errichteten Ordinaten zum Schnitt, so geben mir diese Schnittpunkte das specifische Gewicht des reinen Calciumcarbonats einerseits und das des reinen Eisencarbonats andererseits an. Aus der Fig. 7 ergeben sich die Werte:

für Eisencarbonat: 3,40,  
 » Calciumcarbonat: 2,57.

Der für das Calciumcarbonat gefundene Wert kommt dem specifischen Gewicht des Vaterits, welches nach Bütschli 2,54 beträgt, sehr nahe. Es muß also angenommen werden, daß das Calciumcarbonat in den Mischsalzen als Vaterit vertreten ist.

### Das Verhalten von Aragonit, Calcit und Vaterit, sowie von Calcium-Magnesiumcarbonaten gegen Eisenoxydulsalzlösungen.

Über das Verhalten von Aragonit und Calcit gegen eine große Anzahl von Metallsalzen sind eingehende Untersuchungen angestellt worden von Meigen<sup>4)</sup>, E. Werner<sup>5)</sup> und A. Lange<sup>6)</sup>. Das Resultat dieser Untersuchungen war, daß sich diese beiden Modificationen des kohlensauren Kalkes bei allen Reactionen verschieden verhalten, wenn auch die Unterschiede zum Teil nur gering sind. Diese Untersuchungen wurden später fortgesetzt von L. Gaßner<sup>7)</sup>, dessen Arbeit ich einige Tatsachen über das Verhalten von Calcit und Aragonit gegen Eisenoxydulsalzlösungen entnehme. Als

Eisenoxydulsalz verwendete der Verfasser ebenfalls das Mohr'sche Salz. Er löste 39 g in 1000 ccm Wasser und versetzte 350 ccm dieser  $\frac{1}{10}$  molekularen Lösung mit 3 g Aragonit und weitere 350 ccm mit 3 g Calcit. Die von Aragonit gefällte Menge Eisen betrug nach 15 Stunden 49,0%, nach 4 Tagen 76,0%, nach 11 Tagen 93,9% und nach 17 Tagen 96,6%. Für den Calcit betrug die gefällte Menge Eisen nach 15 Stunden 22,3%, nach 4 Tagen 24,4%, nach 11 Tagen 36,2% und nach 17 Tagen 49,1%.

Das Resultat ist folgendes: Eisenoxydulsalzlösungen werden von Aragonit bedeutend stärker gefällt als von Calcit. Während der von Aragonit gebildete Niederschlag nach Beginn der Reaction dunkelgrün ist, zeigt der von Calcit erzeugte Niederschlag eine gelbe Farbe.

Ich habe nun ganz analoge Versuche mit Calcit, Aragonit und Vaterit ausgeführt. Den hierzu verwandten Vaterit stellte ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Linck gemeinsam mit Herrn Spangenberg in Anlehnung an die Angaben von Bütschli<sup>8)</sup> her. 300 g Kaliumcarbonat wurden in 600 ccm Wasser gelöst. Diese Lösung wurde mit 200 ccm einer doppelt-normalen Chlorcalciumlösung versetzt. Nachdem der Niederschlag krystallinisch geworden war, wurde er rasch abfiltriert, zuerst mit verdünnter Kaliumcarbonatlösung bis zum Verschwinden der Chlorreaction, dann mit Wasser und schließlich mit absolutem Alkohol ausgewaschen und im Trockenschrank bei ca. 80° getrocknet, wobei keine Umwandlung eintrat. Der Niederschlag bestand aus außerordentlich kleinen, sehr schwach doppelbrechenden Sphärolithen. Das specifische Gewicht wurde nicht genau bestimmt, jedoch wurde festgestellt, daß es unter 2,55 lag.

Eine Probe von dem Niederschlag wurde 2 Tage lang unter destilliertem Wasser in einem Thermostaten auf einer Temperatur von ca. 50° erhalten, wobei der größte Teil der Sphärolithe in Calcit rhomboëder verwandelt wurde. Mit Kobaltsolution gekocht, trat bereits nach wenigen Sekunden Violettfärbung ein.

Zu den folgenden Versuchen wurde ebenfalls eine  $\frac{1}{10}$  molekulare Lösung von Mohr'schem Salz verwandt, enthaltend 39,224 g Salz in 1 Liter. Um während der Versuche die Oxydation möglichst zu vermeiden, wurde Wasser benutzt, welches durch Auskochen von Luft befreit worden war.

Die Versuche wurden ausgeführt in kleinen Erlenmeyer-Kolben, welche, bis fast zum Rande gefüllt, 110 ccm faßten, sodaß sich beim Verschließen der Kölbchen über der Flüssigkeit nur eine geringe Luftmenge befand. Vier solcher Kölbchen wurden nun beschickt mit 1 g natürlichen, fein pulverisierten Calcit, 1 g gefällten Calcit, 1 g natürlichen, ebenfalls fein pulverisierten Aragonit und 1 g nach der angegebenen Methode hergestellten Vaterit. Hierauf wurden zu jeder Probe 110 ccm der oben beschriebenen Mohr'schen Salzlösung gebracht und sämtliche vier Kölbchen mit Gummistopfen luftdicht verschlossen. Sofort nach dem Zusammenbringen der

Substanzen nahm die Flüssigkeit beim Calcit eine gelbe, beim Aragonit und Vaterit eine dunkelgrüne Färbung an, und zwar schien die Färbung beim Aragonit intensiver zu sein als beim Vaterit. Nach ca. einer halben Stunde hatten sich am Boden der Gefäße Niederschläge von gleicher Farbe abgesetzt, während die Flüssigkeit wieder vollkommen klar geworden war. Alle drei Stunden wurden sämtliche vier Kölbchen tüchtig geschüttelt und nach Verlauf von 46 Stunden die Niederschläge abfiltriert. Die Abnahme des Eisengehalts in der Lösung wurde durch Titration mit Kaliumpermanganat ermittelt. Die Titrations ergaben folgende Resultate:

20 ccm der Ausgangslösung	brauchten	22,60 ccm Permanganat,
20 - des Filtrats vom natürl. Calcit	-	19,75 - -
20 - - - - - gefällten - - -	-	19,60 - -
20 - - - - - Aragonit	-	17,20 - -
20 - - - - - Vaterit	-	16,52 - -

Hieraus ergibt sich:

In 46 Stunden fällt der natürliche Calcit	12,61% Fe,
gefällte Calcit	13,27% Fe,
Aragonit	23,89% Fe,
Vaterit	26,90% Fe.

Der Vaterit fällt also von den drei Modificationen des kohlensauren Kalkes das Eisen aus Oxydulsalzlösungen am schnellsten.

Ich möchte nun zum Schluß noch einige von mir angestellte Versuche über die Einwirkung von Eisenoxydulsalzlösungen auf Calcium-Magnesiumcarbonate beschreiben.

Ich füllte ein kurzes Reagensgläschen mit einer Mohr'schen Salzlösung von bestimmter Concentration bis ziemlich zum Rande. Die Lösung wurde für jeden einzelnen Versuch besonders hergestellt, und zwar wurde Wasser benutzt, welches vorher durch Auskochen vollständig von Luft befreit worden war. In diese Lösung hinein gab ich ungefähr 0,5 g eines Calcium-Magnesiumcarbonats, das durch Zusammenbringen von 50 ccm einer doppelt normalen Magnesiumchloridlösung, 100 ccm einer einhalb normalen Calciumchloridlösung und 150 ccm einer  $1\frac{1}{2}$  normalen Ammoniums sesquicarbonatlösung bei einer Temperatur von 20° hergestellt worden war. Hierauf verschloß ich das Gläschen mit einem Korkstopfen, und um das Eindringen von Luft zu verhindern, bedeckte ich den Kork mit einer Paraffinschicht. Das Gläschen wurde nun so gelegt, daß immer eine möglichst große Oberfläche der Substanz mit der Lösung in Berührung war. Außerdem wurde täglich 3—4 mal tüchtig geschüttelt. Bei den drei folgenden Versuchen wurde das Calcium-Magnesiumcarbonat von der Zusammensetzung:



$$\begin{array}{r}
 84,55\% \text{ } CaCO_3 \\
 12,39\% \text{ } MgCO_3 \\
 2,71\% \text{ } H_2O \\
 \hline
 99,65\% \text{ } \text{benutzt.}
 \end{array}$$

Versuch 4. Die Concentration der Mohr'schen Salzlösung war doppelnormal. Die Temperatur wurde auf 20° erhalten. Die Dauer des Versuchs betrug 4 Tage. Die Substanz wurde rasch abfiltriert, mit Wasser und absolutem Alkohol ausgewaschen und nach dem oben angegebenen Verfahren getrocknet. Die Analyse ergab:

$$\begin{array}{r}
 82,11\% \text{ } CaCO_3 \\
 12,24\% \text{ } MgCO_3 \\
 3,14\% \text{ } FeCO_3 \\
 2,65\% \text{ } H_2O \\
 \hline
 100,14\%
 \end{array}$$

Versuch 2. Die Concentration der Mohr'schen Salzlösung war normal. Die Dauer des Versuchs betrug 11 Tage, die Temperatur ebenfalls 20°. Das Ergebnis der Analyse war:

$$\begin{array}{r}
 79,75\% \text{ } CaCO_3 \\
 11,79\% \text{ } MgCO_3 \\
 5,51\% \text{ } FeCO_3 \\
 2,69\% \text{ } H_2O \\
 \hline
 99,74\%
 \end{array}$$

Versuch 3. Die Mohr'sche Salzlösung war wieder doppelnormal. Der Versuch dauerte 11 Tage bei einer Temperatur von 20°. Analyse:

$$\begin{array}{r}
 78,04\% \text{ } CaCO_3 \\
 10,80\% \text{ } MgCO_3 \\
 8,46\% \text{ } FeCO_3 \\
 2,59\% \text{ } H_2O \\
 \hline
 99,89\%
 \end{array}$$

Um zu zeigen, in welchem Maße Calcium- und Magnesiumcarbonat aus dem Mischsalz durch Eisencarbonat verdrängt werden, habe ich die Abnahme des Calciumcarbonats bzw. Magnesiumcarbonats in Procenten berechnet und die Resultate in die Tabelle V auf S. 276 eingetragen. Es gibt also z. B. die Zahl 2,886 in der 7. Spalte an, um wieviel Procente, bezogen auf die Zahl 84,55 in der dritten Spalte, der Gehalt an Calciumcarbonat abgenommen hat. In die erste Zeile der Tabelle ist die Zusammensetzung des den Versuchen zugrunde gelegten Calcium-Magnesiumcarbonats eingetragen worden.

Die Versuche 4 und 3 bilden eine Reihe, bei welcher die Concentration

Tabelle V.

Versuche über die Einwirkung von Calcium-Magnesiumcarbonaten  
auf Eisenoxydulsalzlösungen.

Nr.	Dauer des Versuchs	Concentr. der Mohr'schen Salzlösung	Analyse in %				Abnahme in %	
			$CaCO_3$	$MgCO_3$	$FeCO_3$	$H_2O$	$CaCO_3$	$MgCO_3$
	—	—	84,55	12,39	—	2,71	—	—
1	4 Tage	2n	82,11	12,24	3,14	2,65	2,886	1,211
2	11 Tage	n	79,75	11,79	5,51	2,69	5,677	4,843
3	11 Tage	2n	78,04	10,80	8,46	2,59	7,70	12,83

der Mohr'schen Salzlösung constant ist, die Versuchsdauer dagegen sich ändert. Die Abnahme des Calciumcarbonats beträgt 2,886 und 7,70 %, diejenige des Magnesiumcarbonats 1,211 und 12,83 %. Es geht also hieraus hervor, daß die Abnahme des Magnesiumcarbonats in viel stärkerem Maße steigt, als die des Calciumcarbonats. Es wird also das Magnesium rascher aus dem Mischcarbonat verdrängt, als das Calcium.

In welcher Modification der kohlensaure Kalk in dem diesen Versuchen zugrunde gelegten Calcium-Magnesiumcarbonat vertreten ist, werden die von Schmidt angestellten Untersuchungen zeigen, welche zur Zeit noch nicht abgeschlossen sind.

### Zusammenfassung.

Fassen wir die wichtigsten Resultate dieser Arbeit noch einmal zusammen, so ergibt sich folgendes:

Das Eisencarbonat zeigt größere Neigung mit Calciumcarbonat isomorphe Mischsalze zu bilden als das Magnesiumcarbonat. Calciumcarbonat und Eisencarbonat mischen sich in allen Verhältnissen zu vollkommen einheitlichen Substanzen. Das Magnesiumcarbonat dagegen tritt nur bis zu einem geringen Betrage in das Mischsalz ein. Bei der Fällung von Kalk-, Magnesia- und Eisenoxydulsalzen mit Ammoniumsесquicarbonat wird das Eisen vollständig ausgefällt, während etwas Kalk und viel Magnesia in Lösung bleibt. Das Calciumcarbonat tritt in den Mischcarbonaten als Vaterit auf.

Unter dem Mikroskope betrachtet, stellen sämtliche Mischsalze vollkommen einheitliche Substanzen dar. Sie bestehen aus Sphärolithen von verschiedener Größe. Der Eisengehalt ist auf die Größe der Sphärolithe von großem Einfluß. Je höher der Eisengehalt, desto kleiner sind die Sphärolithe. Vom Eisengehalt hängt auch die äußere Form ab. Eisenreichere Sphärolithe haben vollkommene Kugelgestalt und sind scharf begrenzt, eisenarme dagegen weichen von der Kugelgestalt oft beträchtlich

ab, und ihre Begrenzung ist meist unscharf und zackig. Concentrisch-schalige und radialfaserige Structuren sind am deutlichsten an eisenarmen Substanzen zu bemerken. Bei wachsendem Eisengehalt wird besonders die radialfaserige Structur immer feiner und schwerer sichtbar.

Die Sphärolithe schließen sehr oft einen trüben Kern ein, der zuweilen Krystallhabitus zeigt. Solche Substanzen geben häufig in Salzsäure gelöst mit Chlorbaryum eine Trübung, woraus folgt, daß die Kerne wahrscheinlich zum Teil aus Gypskryställchen bestehen. Gerade solche Sphärolithe, welche einen Kern enthalten, zeigen die beiden Structurarten am deutlichsten. Sie sind dagegen vollkommen unsichtbar bei kalkfreien Sphärolithen.

Sämtliche Sphärolithe sind doppeltbrechend und zwar negativ. Zwischen gekreuzten Nicols zeigen sie farbige Ringe und ein schwarzes Kreuz.

Von den drei Modificationen des kohlensauren Kalkes fällt die Vater'sche das Eisen aus Oxydullösungen am schnellsten. Läßt man Calcium-Magnesiumcarbonate auf Eisenoxydulsalzlösungen einwirken, so fällt das Magnesiumcarbonat das Eisen schneller als das Calciumcarbonat.

Vorliegende Arbeit wurde im Mineralogischen Institute der Universität Jena ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. G. Linck, welcher mir die Anregung zu meiner Arbeit gab, für das meinem Studium und speciell meinen Untersuchungen stets entgegengebrachte fördernde Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Zu großem Danke verpflichtet bin ich auch Herrn Privatdocenten Dr. Marc für zahlreiche mir wertvolle Ratschläge, sowie Herrn Dr. Köhler, wissenschaftlicher Mitarbeiter bei der Firma »Carl Zeiß«, für die freundliche Herstellung der Mikrophotographien.

Jena, Mineralogisches Institut, im December 1910.

### Literaturverzeichnis.

1. Linck, Über die Entstehung der Dolomite. Monatsber. d. deutsch. geol. Ges. 1909, Nr. 5, 230.
2. Dammer, Handbuch der anorg. Chemie 3, 363.
3. Schmidt, Über isomorphe Mischcarbonate von Kalk und Magnesia. Manuscript.
4. W. Meigen, Beiträge zur Kenntnis des kohlensauren Kalkes. Ber. d. Naturf.-Ges. zu Freiburg i. Br. 1902, 13, 40—94. Ausz. diese Zeitschr. 40, 524. — Beitr. zur Kenntnis des kohlensauren Kalkes. II. und III. Ber. d. Naturf.-Ges. zu Freiburg i. Br. 1905, 15, 38—74. Ausz. diese Zeitschr. 44, 312.
5. E. Werner, Beiträge zur Kenntnis des kohlensauren Kalkes. Inaugur.-Dissert. Freiburg i. Br. 1903.
6. A. Lange, Über das Verhalten von kohlensaurem Kalk zu Kobaltsalzen. Inaug.-Diss. Freiburg i. Br. 1904.
7. L. Gaßner, Weitere Beiträge zur Kenntnis des kohlensauren Kalkes. Inaug.-Diss. Freiburg i. Br. 1906.
8. O. Bütschli, Untersuchungen über organische Kalkgebilde. Abhandl. der kgl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen. Math.-physik. Klasse, neue Folge 6, Nr. 3.

## XXI. Auszüge.

1. J. H. L. Vogt (in Christiania): **Physikalisch-chemische Gesetze der Krystallisationsfolge in Eruptivgesteinen** (Tscherma's min. u. petr. Mitt., Wien 1908, 27, 105—176; vergl. Ref. diese Zeitschr. 34, 94).

G. Tamann hat gezeigt, daß für die häufigsten Mineralien der Eruptivgesteine der Unterschied der Volumina im flüssigen und festen Zustande  $v_1 - v_2$  bei gewöhnlichem Druck positiv ist, bei steigendem kleiner wird, bis er bei sehr hohem Druck gleich Null und schließlich negativ wird. Aus der Gleichung:  $\frac{dT}{dp} = \frac{T(v_1 - v_2)}{q}$ , wo  $T$  Schmelzpunkt in absol. Temperatur und  $q$  Schmelzwärme ist, folgt, daß der Schmelzpunkt der hierher gehörenden Mineralien zuerst bei wachsendem Druck bis zur maximalen Schmelztemperatur steigen wird, nach Überschreitung dieser Temperatur aber abnehmen muß. Der maximale Schmelzpunkt liegt wahrscheinlich bei sehr hohem Druck, die Schmelzpunkterhöhung durch Druck läßt sich nach obiger Formel berechnen, wenn man die Größen  $(v_1 - v_2)$  und  $q$  bestimmt hat. Barus hat die Schmelzpunkterhöhung durch Druck an einem Diabas zu  $\frac{dT}{dp} = 0,025$  (Mittel) bestimmt, doch ist nach Vogt die von Barus gefundene Schmelzwärme ungefähr fünfmal zu klein, die angegebene Zahl 0,025 also etwa fünfmal zu hoch.

Da die Denudation, durch welche die Tiefen- und Eruptivgesteine entblößt wurden, nur selten mehr als 40 km, höchstens 20—25 km erreicht, so kann man die Schmelzpunktsteigerung für einige Mineralien der Eruptivgesteine zu ca. 38° schätzen.

Um auf die Abhängigkeit der Krystallisationsfolge von der Schmelzbarkeit näher einzugehen, bespricht der Verf. zunächst die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung des Eutecticums und der Schmelzpunkte der Componenten im binären System. Die Lage des Eutecticums ist hier für die Ausscheidungsfolge maßgebend.

Die eruptiven Magmen sind Lösungen, welche aus einer Anzahl unabhängiger, zum Teil aber auch Mischkrystalle liefernden Componenten bestehen. Dadurch, daß die Zahl der Componenten bedeutend ist, werden die Verhältnisse compliciert, doch dürften die für binäre Systeme aufgestellten Gesetze auch hier von Bedeutung sein.

Es ergibt sich, daß in Mischkrystallen sich die am schwersten schmelzbare Componente anreichern muß; damit stimmen auch Becke's Angaben über



die Ausscheidungsfolge der Plagioklase. Ferner folgt aus der Lage des Eutecticums, daß solche Mineralien, wie Korund, Spinell, Olivin, sich gleich am Anfang der Krystallisation ausscheiden müssen; hier wären aber auch andere Umstände und Einflüsse zu berücksichtigen.

Die Zusammensetzung eines binären Eutecticums der Silicatmineralien ändert sich durch Druck nur unbedeutend. Die Ausscheidungsfolge der Silicatmineralien wird dagegen durch Anwesenheit eines gemeinsamen Ions stark beeinflusst. Krystallisationsvermögen und Krystallisationstendenz spielen auch eine bedeutende Rolle; alle diese Factoren müßte man in Betracht ziehen, wenn man die angenäherte Gültigkeit der von Rosenbusch empirisch aufgestellten Sätze über die Ausscheidungsfolge erklären wollte.

Da die meisten basischen Mineralien relativ schwer schmelzbar sind, so kann man schließen, daß die Zusammensetzung des Eutecticums am weitesten von dem Mineral mit niedrigster Basicität liegen wird und die Krystallisation erfolgt oft, aber keineswegs immer, nach abnehmender Basicität.

Der letzte Abschnitt der Abhandlung ist der Discussion der Ursachen der wichtigsten Structurformen der Eruptivgesteine gewidmet. Die porphyrische Structur entsteht nach Ansicht des Verf. durch relativ schnelle Erstarrung des Magmas. Bei rascher Abkühlung wird das Magma leicht übersättigt, was einen Hiatus in dem Krystallisationsverlauf bewirkt. Die Zeit ist hier also der wichtigste Factor.

Ref.: St. Kreutz.

**2. F. Becke (in Wien): Zur Unterscheidung ein- und zweiaxiger Krystalle im Konoskop** (Tschermin. u. petr. Mitt., Wien 1908, 27, 177—178. Mit 1 Textfigur).

In den meisten Lehrbüchern sind Interferenzbilder zweiaxiger Krystalle im Konoskop nur für den speciellen Fall abgebildet, daß die optische Axenebene zur Plattenebene senkrecht steht; in Dünnschliffen der Gesteine trifft man aber am häufigsten Schnitte, die zu den drei optischen Symmetrieebenen geneigt sind. Der Verf. entwirft deshalb schematische Zeichnungen der Interferenzbilder solcher Schnitte allgemeiner Lage.

Für zweiaxige Krystalle ist die Erscheinung charakteristisch, daß die centrale Isogyre, d. h. diejenige, welche (bei  $\varphi > 45^\circ$ ) den Mittelpunkt des Gesichtsfeldes passiert, mit dem Nicolhauptschnitt einen Winkel bildet. Bei einaxigen Krystallen muß die centrale Isogyre immer parallel einem der Nicolhauptschnitte verlaufen.

Ref.: St. Kreutz.

**3. E. Lehmann (in Berlin): Petrographische Untersuchungen an Eruptivgesteinen von der Insel Neupommern unter besonderer Berücksichtigung der eutektischen Verhältnisse pyroxen-andesitischer Magmen** (Ebenda 181—243. Mit 1 Tafel und 6 Textfiguren).

Der Verf. beschäftigt sich im letzten Abschnitt dieser Arbeit mit theoretischen Erörterungen der Ausscheidungsfolge der Mineralien in Eruptivgesteinen, wobei er sich hauptsächlich auf eigenes Beobachtungsmaterial stützt. Die andesitischen Laven von Simpsonhafen stehen einem eutektischen Gemische nahe, da die Einsprenglinge sich zum großen Teil gleichzeitig ausgeschieden haben, sodaß an einzelnen Stellen die eutektische Structur zu beobachten ist. Allerdings ist im Gestein auch Glasbasis vorhanden, doch ist deren chemische Zusammensetzung mit derjenigen der Ausscheidungen beinahe identisch.

Ausführlich wird die Zonarstructur der Feldspäte besprochen. Der Verf. beobachtete, daß die Feldspäte der Grundmasse ihrer Zusammensetzung nach mit den Zonen der Einsprenglinge übereinstimmen, die Zonenbildung also einer relativ späten Verfestigungsperiode entsprach.

In der »regelmäßig wechselnden Zonenfolge«, die in »einem regelmäßigen Wechsel An-reicher- und Ab-reicher-Schichten besteht«, sieht der Verf. ein charakteristisches Merkmal solcher Magmen, deren Zusammensetzung dem eutektischen Gemisch nahesteht; sie wird durch das Zusammenwirken zweier Factoren, »des Krystallisationsvermögens und des Strebens nach Herstellung eutektischen Gemisches« hervorgebracht.

Für die Mineralbildung in Gesteinen gilt folgender Satz: »Das quantitative Verhältnis der einzelnen chemischen Bestandteile des Magmas zu den entsprechenden des eutektischen Gemisches ist maßgebend für die Natur und das Mengenverhältnis der in dem Gestein auftretenden Mineralien.«

Ref.: St. Kreutz.

**4. St. Kreutz (in Krakau): Pargasit von Grenville, Canada, und von Pargas in Finnland (Tscherma's min. u. petr. Mitt., Wien 1908, 27, 247—252).**

Der Verf. untersuchte die optischen Eigenschaften einer von Harrington analysierten fluorhaltigen Hornblende von Grenville; Quebec, und fand eine auffallende Ähnlichkeit mit denen des finnländischen Pargasits. Um den Vergleich präziser durchzuführen, wurde ein typischer Pargasit von Pargas optisch und chemisch untersucht (vergl. hierzu diese Zeitschr. 49, 216). Der Unterschied zwischen diesen beiden Hornblenden besteht in einem etwas größeren Eisengehalt der finnländischen, welche hingegen der canadischen gegenüber weniger Fluor enthält.

Die Summe der Molekularverhältnisse von  $H_2O + F_2$  ist in beiden ungefähr gleich (0,407 der von Grenville, 0,098 von Pargas). Auch sonst sind fluorarme Hornblenden gewöhnlich wasserreich, was alles mit der Ansicht übereinstimmt, daß beide Bestandteile sich vertreten (etwa als  $(OH)$  und  $F$ ).

Der deutliche Unterschied der Brechungsindices (s. diese Zeitschr. 49, 216, 217) wird also dem größeren Fluorgehalt der Grenviller Hornblende zuzuschreiben sein, wodurch die Brechungsindices verkleinert wären.

Die geologischen Verhältnisse, unter welchen so complicierte, und trotzdem so ähnliche Verbindungen sich gebildet haben (in grob-krystallinischen Kalken), waren offenbar sehr ähnlich. E. Sueß und Sederholm betonen die Ähnlichkeit der symmetrisch gelegenen finnländischen und canadischen Schilde.

Ref.: St. Kreutz.

**5. F. Cornu († in Leoben): Studienreise auf die Färöer (Ebenda 245—246).**

Die Paragenesis der Zeolithe der Trappbasalte ist durch das häufige Auftreten reiner Kalkzeolithe (Gyrolith, Tobermorit, Okenit, Apophyllit) charakterisiert, ferner »durch das reichliche Vorkommen von Thonerde und Kalkerde-führenden Gliedern (Heulandit, Desmin, Chabasit, Levyn, Thomsonit, Mesolith) und das seltene Vorhandensein reiner Alkalithonerdezeolithe (Natrolith, Analcim)«. Freie Kieselsäure tritt gewöhnlich als Chalcedon, seltener als Quarz und Opal auf. In den Trappbasalten wurde ferner gediegenes Kupfer, welches »in den gabbroiden Magmen eine eigentümliche Rolle zu spielen scheint«, angetroffen.

Die Paragenesis der Trappzeolithe stimmt mit der in anderen Trappbasaltregionen überein.

Ref.: St. Kreutz.

**6. R. Koechlin (in Wien): Hausmannit- und Braunitkrystalle von Brasilien** (Tschemaks min. u. petr. Mitt., Wien 1908, 27, 259—267. Mit 2 Textfiguren).

Die untersuchten Krystalle stammen aus Minas Geraës in Brasilien, wahrscheinlich aus dem District Miguel Burnier, wie dies aus dem Mitvorkommen des Atopits und dem Baryumgehalte der Erze zu schließen ist. Die aufgewachsenen Hausmannitkrystalle erreichen eine Größe von über 3 cm; die meisten Krystallflächen sind matt, mit rauen Krusten überdeckt, nur dort, wo sie an eingesprengten Kalk angrenzen, sind sie glatt und gut ausgebildet.

Folgende Formen wurden durch Messung bestimmt:  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}^*$ ,  $e\{101\}$ ,  $p\{111\}$ ,  $\sigma\{112\}$ ,  $s\{113\}$ ,  $i\{119\}^*$ ,  $r\{133\}$ ,  $k\{131\}^*$ ,  $h\{123\}^*$ ,  $x\{579\}^*$ . Die mit Sternchen bezeichneten Formen sind für den Hausmannit neu.

Die Basis ist stets ausgebildet, der Habitus wird durch die Grundpyramide  $p$  bestimmt. Sämtliche Krystalle sind Zwillinge nach  $e\{101\}$ . Die Tracht der Zwillingsskrystalle ist verschieden, je nachdem die Zwillingusbildung nach einer oder mehreren Richtungen entwickelt ist. Die Ausbildung der aufgewachsenen Zwillingsskrystalle, bei denen die Zwillingusbildung nur nach einer Richtung erfolgt, läßt erkennen, daß das Wachstum hauptsächlich in der Richtung der gemeinsamen Kante  $[(101):(111)]$  erfolgt.

Für relative Centraldistanzen findet der Verf. für ein Zwillingssindividuum folgende Werte:  $c$  1,87,  $\sigma$  außen 0,45, innen 2,19,  $p$  außen 0,48, innen 2,00. Für einen idealen einfachen Krystall würde sich ergeben:  $c$  1,086,  $\sigma$  1,004,  $p$  0,864. Auf das raschere Wachstum in der Richtung der gemeinsamen Kante ist auch die Neigung, den einspringenden Winkel zu verflachen, zurückzuführen. Die Poldistanz  $\varphi$  der  $p$ -Flächen wurde für die am einspringenden Winkel gelegenen Flächen  $\varphi = 57^\circ 18'$ , für die äußeren  $\varphi = 58^\circ 29'$  gefunden (ber.  $58^\circ 32'$ ).

Krystalle, bei welchen die Zwillingusbildung nach mehreren Richtungen erfolgt, zeigen keine Verzerrung, weil sich hier der Einfluß der Verzwillingung auf das Wachstum teilweise aufheben muß.

Die Position der  $x$ -Flächen des einen Individuums fällt mit der Position der  $p$ -Flächen des Zwillingssindividuums zusammen:  $x - \varphi = 35^\circ 32'$ ,  $\varphi = 47^\circ 50'$ ,  $p - \varphi = 35^\circ 29'$ ,  $\varphi = 47^\circ 47'$ .

An Braunitkrystallen wurden folgende Formen bestimmt:  $c\{001\}$ ,  $a\{110\}$ ,  $m\{010\}$ ,  $r\{013\}^*$ ,  $e\{011\}$ ,  $d\{111\}^*$ ,  $y\{133\}$ ,  $v\{122\}^*$ ,  $w\{344\}^*$ ,  $f\{121\}^*$ ,  $x\{131\}$ ,  $z\{353\}^*$ ,  $g\{153\}^*$ . (Aufstellung nach Goldschmidt).

Als Begleitminerale wurden beobachtet: Quarz, Apatit  $c\{0001\}$ ,  $a\{10\bar{1}0\}$ ,  $b\{11\bar{2}0\}$ ,  $r\{10\bar{1}2\}$ ,  $x\{10\bar{1}1\}$ ,  $y\{20\bar{2}1\}$ ,  $s\{11\bar{2}1\}$ , Hydrargillit?, und Atopit in dunkelhoniggelben Oktaëdern.

Ref.: St. Kreutz.

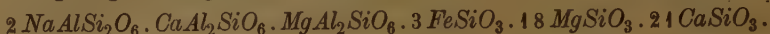
**7. Julius Hampel (in Tetschen-Liebwerd): Über die chemische Constitution des Augits aus der Paschkopole bei Boreislau** (Ebenda 270—272).

Nach einer von Hanusch ausgeführten Analyse hat der Pyroxen aus der Flur Paschkopole im böhm. Mittelgebirge folgende Zusammensetzung:  $\text{SiO}_2$  48,65,



$TiO_2$  0,90,  $P_2O_5$  0,00,  $SO_3$  0,00,  $F$  0,00,  $Al_2O_3$  5,97,  $Fe_2O_3$  0,00,  $FeO$  4,71,  $MnO$  0,28,  $CaO$  23,48,  $MgO$  14,80,  $K_2O$  0,33,  $Na_2O$  0,95,  $CO_2$  0,00,  $H_2O$  chem. gebunden 0,14; Summe 100,24.

Der Verf. rechnet nun aus dieser Analyse die üblichen Pyroxensilicate heraus und gelangt zu folgender Formel:



Das spec. Gewicht des gereinigten Materials: 3,449.

Ferner bestimmte der Verf. das spec. Gewicht der ebenfalls von Hanusch analysierten Hornblende von Lukow zu 3,221 (s. diese Zeitschr. 49, 246).

Ref.: St. Kreutz.

#### 8. Sylvia Hillebrand (in Wien): Aktinolith als sekundäre Bildung (Tschermarks min. u. petr. Mitt., Wien 1908, 27, 272—273).

Die Verfasserin untersuchte eine Pseudomorphose von Aktinolith nach einem säulenförmig ausgebildeten Mineral, welches nur Diopsid sein konnte.

Es ist nur die Prismenzone ausgebildet mit den Formen: {100}, {110}, {010}. Der Winkel:  $(100):(110) = 46\frac{1}{2}^\circ$ . Fundort: Kragerö in Norwegen.

Auffallend ist die Größe des pseudomorphosierten Krystals, da die Kantenlänge ca. 12 cm bei 8 cm Durchmesser beträgt.

Der neugebildete Aktinolith bildet dunkelgrüne Bündel von prismatischen Krystallen, ist aber meistens faserig, die Faserrichtung ist meistens parallel der Längsaxe der Pseudomorphose.

Zwischen den Aktinolithstengeln wurden Quarzkörnchen, dunkelgrüne Blättchen von Klinochlor und feine Calcitadern beobachtet.

Eine Probe des feinfaserigen Anteils der Pseudomorphosen wurde analysiert:  $SiO_2$  54,42,  $TiO_2$  —,  $Al_2O_3$  4,48,  $Fe_2O_3$  1,96,  $FeO$  8,18,  $MnO$  —,  $MgO$  17,86,  $CaO$  12,76,  $K_2O$  0,59,  $Na_2O$  0,77,  $H_2O$  2,03,  $F$  —; Summe 100,05. Spec. Gewicht 3,059.

Ref.: St. Kreutz.

#### 9. E. Sommerfeldt (in Aachen, früher in Tübingen): Über die Bedeutung der Skiodromen für die Krystalloptik (Ebenda 285—292).

F. Becke hat eine einfache Methode angegeben, mit deren Hilfe man sich über die Lage und Gestalt der dunklen Barren (Isogyren), welche bei Beobachtung doppelbrechender Krystallplatten im Konoskop sichtbar sind, leicht orientieren kann. Da die Gestalt der Isogyre durch die Schwingungsrichtung ebener Wellen im Krystall bedingt ist, werden die Schwingungsrichtungen zunächst auf der Oberfläche einer Constructionskugel eingetragen und nachher in das Gesichtsfeld des Konoskops orthogonal projiziert. So erhält man die Skiodromen.

Zur Ableitung der Schwingungsrichtungen ebener Wellen in doppelbrechenden Krystallplatten bedient sich Becke einer von Beer angegebenen Darstellungsart, welche zugleich den geometrischen Ort der Normalen aller mit gleicher Geschwindigkeit sich fortpflanzender Wellen zu übersehen gestattet. Die Schwingungsrichtungen der beiden Wellen, die eine gemeinsame Normale haben, ergeben sich als Tangenten an zwei Systemen von Kugellipsen, die um den spitzen und stumpfen Axenwinkel, um die Axenpole als Brennpunkte beschrieben sind. Diese zwei sphärischen Ellipsenschaaren schneiden einander rechtwinkelig.

Die Pole der Normalen solcher Wellen, die sich im Krystall mit gleicher Geschwindigkeit fortpflanzen, liegen auf derselben Kugellellipse, d. h. die primären



optischen Axen sind durch Richtungen constanter Lichtwellengeschwindigkeit confocal umlagert.

Sommerfeldt bezieht nun auch die den stumpfen Axenwinkel umziehende Ellipsenschaar auf die den spitzen Axenwinkel bildenden Axenpole als Brennpunkte. Die zweite Curvenschaar ist dann als sphärische Hyperbelnschaar zu bezeichnen.

Bezeichnet man den Winkel eines beliebigen Poles mit den den spitzen Winkel einschließenden Axenpunkten durch  $\varphi$  und  $\varphi'$ , durch  $\psi$  und  $\psi'$  den Winkel, welchen derselbe Punkt mit den den stumpfen Axenwinkel bildenden Punkten einschließt, so ist  $\varphi + \varphi' = \text{Const.}$  für die Ellipse,  $\psi + \psi'$  für den als Hyperbel bezeichneten Kegelschnitt. Die Ausdrücke:  $\frac{\varphi + \varphi'}{2}$ ,  $\frac{\psi + \psi'}{2}$  werden als »mittlere Focaldistanz« sämtlicher Linienelemente, welche die Ellipse resp. Hyperbel bilden, bezeichnet.

In einer Anmerkung wird ohne Benutzung der Fresnel'schen Construction gezeigt, daß die Linienelemente, in welche man sich die Kegelschnitte zerlegt denken kann, die Polarisations Ebenen der entsprechenden Wellen darstellen.

Faßt man eine sphärische Ellipse als geometrischen Ort solcher Punkte auf, welche von einem Punkte  $Q$  und einem Kreise  $O$  gleichen Abstand haben, und schneidet eine vom Punkte  $P$  der Ellipse zur Tangente in diesem Punkte senkrecht geführte Linie  $PL$  den Kreis  $O$  im Punkte  $L$ , so hat man:  $PL = PQ$ . Die Halbierende des Winkels  $LPQ$  kann die Ellipse nur in einem Punkte berühren. Angenommen, daß ein solcher Durchschnittspunkt  $P'$  existieren würde, so wäre  $P'L' = P'Q$ , und daraus  $P'L = P'L'$ . Die Gerade  $PP'$  kann also die Ellipse nicht schneiden.

Der Verf. entwickelt nun Gleichungen für die Lichtwellengeschwindigkeit. Um für numerische Werte der Geschwindigkeit der Lichtwellen in beliebiger Richtung Gleichungen aufzustellen, geht der Verf. von einaxigen Krystallen aus. Geht man hier von einem Ellipsoid aus, dessen Axen den Hauptbrechungsindices proportional sind, so hat man:

$$\sqrt{o^2 \cos^2 \lambda + e^2 \sin^2 \lambda} = q \quad (1)$$

( $q$  die Wellennormalengeschwindigkeit einer extraordinären Welle,  $\lambda$  der Neigungswinkel der Wellennormale  $N$  gegen die optische Axe,  $o$  und  $q$  Hauptlichtgeschwindigkeiten).

Analog kann man von einem dreiaxigen Ellipsoid, deren Axen den Größen  $a$ ,  $b$ ,  $c$  proportional sind, ausgehen und eine der Gleichung (1) entsprechende Beziehung aufstellen. Der Winkel  $\lambda$  muß beim Übergang zu zweiaxigen Krystallen durch ihre »mittlere Focaldistanz« ersetzt werden. Betrachtet man den durch die größte und kleinste Axe des Polarisationsellipsoids gelegten Schnitt, und bezeichnet durch  $\varphi$  einen Radiusvector der Schnittellipse, durch  $\lambda$  den durch die in der Schnittellipse gelegenen Normale zu  $\varphi$  mit der Axe  $c$  gebildeten Winkel, so hat man:

$$\frac{1}{q^2} = c^2 \sin^2 \lambda + a^2 \cos^2 \lambda; \quad \text{ersetzt man } \lambda \text{ durch } \frac{\varphi + \varphi'}{2}, \text{ so ergibt sich:}$$

$$\frac{1}{q^2} = a^2 \cos^2 \frac{\varphi + \varphi'}{2} + c^2 \sin^2 \frac{\varphi + \varphi'}{2} = q^2; \quad \text{respective}$$

$$\frac{1}{\rho'^2} = c^2 + \frac{1}{2}(a^2 - c^2) \cos^2 \frac{\varphi - \varphi'}{2}.$$

Diese Gleichungen pflegt man so darzustellen:

$$q_1^2 = \frac{1}{\rho'^2} = \frac{a^2 + c^2}{2} + \frac{a^2 - c^2}{2} \cos(\varphi - \varphi'),$$

$$q_2^2 = \frac{1}{\rho^2} = \frac{a^2 + c^2}{2} + \frac{a^2 - c^2}{2} \cos(\varphi + \varphi').$$

Aus diesen Gleichungen leitet sich die gewöhnliche Formel ab:

$$\frac{\cos^2 Na}{q^2 - a^2} + \frac{\cos^2 Nb}{q^2 - b^2} + \frac{\cos^2 Nc}{q^2 - c^2} = 0.$$

Ref.: St. Kreutz.

**10. F. E. Wright** (in Washington): **Das Doppelschrauben-Mikrometerocular und seine Anwendung zur Messung des Winkels der optischen Axen von Krystalschnitten unter dem Mikroskop** (Tschermaks min. u. petr. Mitt., Wien 1908, 27, 293—314).

Nach einer von F. Becke angegebenen Methode kann man mit Hilfe der Camera lucida und des Zeichentisches im Konoskop den Winkel der optischen Axen bestimmen, auch wenn nur eine Axe im Gesichtsfeld des Mikroskops liegt.

Der Verf. erreicht denselben Zweck mit Hilfe eines von ihm construierten Doppelschrauben-Mikrometeroculars und vergleicht die nach beiden Methoden ermittelten Werte miteinander.

Das Doppelschrauben-Mikrometerocular ist dem gebräuchlichen Mikrometerocular sehr ähnlich, nur sind hier zwei zueinander senkrechte Bewegungen des Fadenkreuzes ausführbar. Es ist hiermit möglich, jeden Punkt des Mikroskopfeldes direct durch zwei Coordinaten auszudrücken.

Sind beide Axen im Gesichtsfeld, so hat man nur die Positionen der beiden Axenrichtungen im Gesichtsfeld zu fixieren und den gesuchten Winkel graphisch abzuleiten. Ist nur ein Axenbild im Gesichtsfeld sichtbar, so wird die Becke'sche Methode, welche von der Fresnel'schen Construction Gebrauch macht, angewandt. Jeder Isogyrenpunkt ist der Normalen einer solchen Welle zugeordnet, für welche die Polarisationssebene derjenigen des Polarisators parallel ist.

Hat man die Position einer Axe und die Polarisationssebene einer bestimmten Welle ermittelt und in eine stereographische Projection übertragen, so läßt sich auch der andere Axenpol durch Construction finden<sup>1)</sup>.

Die Mallard'sche Formel, welche zur Ausrechnung der Winkelgrößen aus linearen Distanzen des Konoskopgesichtsfeldes gebraucht wird, erwies sich als hinreichend genau.

Ref.: St. Kreutz.

**11. B. Mauritz** (in Budapest): **Über einige Gesteine des Vulkans Meru in Ostafrika** (Ebenda 315—326).

Im Nephelinitgestein, welches in der Ebene zwischen Kilimandscharo und

<sup>1)</sup> Es empfiehlt sich, dabei die von Becke angegebene Construction anzuwenden (vergl. auch Tschermak's min. Mitt. 28, 290).

Der Ref.

Meru am See Olduroto ebor auftritt, wurden schöne, idiomorphe Nephelinkry-  
stalle als Einsprenglinge beobachtet. Krystallform:  $\{40\bar{1}0\}$ ,  $\{0001\}$ . Krystall-  
habitus: Kurzprismatisch; man beobachtet schon makroskopisch gute Spaltbarkeit  
nach der Basis.

Schwarzgraue Pyroxene von prismatischem Habitus:  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{110\}$ ,  
 $\{111\}$  wurden nach ihrem optischen Verhalten als Aegirinaugite bestimmt.  
 $c:c = 54^{\circ} 56'$ ,  $2V_c = 65^{\circ}$ . Optische Axe  $B$  stark dispergiert,  $\rho > v$ , op-  
tische Axe wenig dispergiert. Pleochroismus:  $a$  dunkelgraugrün,  $b$  hellgrün,  
 $c$  gelblich. Die Krystalle sind zonar gebaut und öfters ist eine Recurrenz der  
Anwachsschichten zu erkennen.

Titanitkrystalle, gewöhnlich Zwillinge nach  $\{001\}$ , zeigen große  $\{011\}$ -  
Flächen.

Im anorthoklasführenden Trachydolerit des Merunikraters wurden schwarz-  
grüne Pyroxeneinsprenglinge als der Barkevikitreihe zugehörend bestimmt:  
 $c:c = 4^{\circ} - 6^{\circ}$ , Optisch  $(-)$ ,  $2V_a = 65^{\circ} - 70^{\circ}$ . Pleochroismus:  $c$  tiefbraun,  
 $b$  braun,  $a$  heller rötlichbraun.

In der Grundmasse: Aegirin, Cossirit, Sodalith. Ref.: St. Kreutz.

## 12. A. Himmelbauer (in Wien): Resultate der Ätzmethode beim Kupfer- kies (Tschermaks min. u. petr. Mitt., Wien 1908, 27, 327—352).

Bereits Haidinger und später Sadebeck hatten angegeben, daß die Flä-  
chen des positiven Sphenoids beim Kupferkies stets matt oder gestreift erschei-  
nen, die Flächen des negativen Sphenoids dagegen glänzend seien. Der Verf.  
hat nun an einer sehr großen Reihe von Krystallen von verschiedenen Fund-  
orten Ätzversuche angestellt mit der Absicht, in dem Verhalten verschiedener  
Flächen Unterschiede festzustellen, die über die Structur der Kupferkieskrystalle  
eventuell Aufschluß geben könnten.

Als Ätzmittel wurde mit Wasser in verschiedenem Verhältnis verdünntes  
Königswasser und Natriumhydroxydlösung angewendet. Durch Einwirkung der  
Säure schieden sich stellenweise Schwefelpartien aus, die im Schwefelkohlenstoff  
aufgelöst wurden.

Es ergab sich als allgemein gültige Regel, daß die positiven Sphenoidflächen  
 $\{111\}$  nach Behandlung mit Säure matt und corrodirt erscheinen; die ent-  
sprechenden negativen Flächen bewahren ihren Glanz, nur sind nachher kleine  
Ätzgrübchen zu bemerken. Dagegen bewirkt die Ätzung mit Natronlauge die  
Entstehung schöner Ätzgrübchen auf Flächen des positiven Sphenoids, negative  
Sphenoidflächen bedecken sich mit Ätzhügeln. Somit liefern die Ätzversuche ein  
einfaches Kriterium zur Aufstellung der Kupferkieskrystalle. Der Verf. unter-  
sucht mit Hilfe dieses Kriteriums Krystalle von folgenden Fundorten: Schlaggen-  
wald, Klausen, Schemnitz, Freiberg (Sachsen), Harz, Ems, Siegen, Ramberg bei  
Daaden, Burgholdingshausen, St. Goar am Rhein, Dudweiler a. d. Saar, Dillen-  
burg, Derbyshire, Liskeard, St. Agnes, Baygoni (Navarra), French Creek Mine  
(Nordamerika), Joplin Mine (Missouri). Nach der Ausbildung der Krystalle ließen  
sich vier Typen unterscheiden. Typus I ist durch gleichmäßige Ausbildung der  
Flächen des positiven und negativen Sphenoids charakterisiert. Beispiel:  
Schlaggenwald. An Krystallen des zweiten Typus verschwindet das negative  
Sphenoid vollständig (Liskeard). Eine eigentümliche Ausbildung der Krystalle  
(Typus III) ist an Zwillingen nach  $\{111\}$  zu beobachten und ist offenbar durch  
das vermehrte Wachstum längs der Zwillingsgrenze bewirkt. Die der Zwillinge-

ebene parallelen Flächen sind groß. Die positiven Sphenoidflächen sind nach den Kanten mit  $\{101\}$  gestreift. An der Zwillingsebene treten gekrümmte und seltene Flächen auf.

Krystalle mit vorherrschenden Flächen der verwendeten Pyramiden werden vom Verf. als vierter Typus zusammengefaßt (Burgholdingshausen).

Die Ätzversuche geben auch die Möglichkeit, zu entscheiden, ob die oft wahrnehmbare natürliche Anätzung der Einwirkung einer sauren oder alkalischen Lösung zuzuschreiben ist. Die Ätzerscheinungen führen ferner zur Bestätigung des von Fletcher an Cornwaller Krystallen beschriebenen Zwillingsgesetzes: Zwillingsebene  $\{101\}$ . Dasselbe Zwillingsgesetz wurde vom Verf. an Schemnitzer Krystallen beobachtet. Zwillinge nach  $\{111\}$  sind beim Kupferkies häufig.

Alle der Ätzung unterzogenen Krystalle wurden vor dem Versuch genau kristallographisch untersucht und die Messungsergebnisse sind in der Abhandlung angeführt.

Die sehr zahlreichen Versuche und Beobachtungen ergeben folgendes Verhalten der Kupferkieskrystalle beim Ätzen: Bei Behandlung mit mäßig concentrirtem Königswasser treten als Ätzzonen zunächst in positiven Quadranten die Zonen  $[(111):(001)]$ ,  $[(111):(100)]$ ,  $[(111):(010)]$  auf; bei längerer Einwirkung der Säure verschwinden sie, und werden durch entsprechende Ätzzonen in negativen Quadranten ersetzt, so, daß erst diese für das Verhalten der Kupferkieskrystalle beim Ätzvorgang charakteristisch sind.

Wird statt der Säure eine alkalische Lösung, z. B. Natronlauge, als Ätzmittel angewendet, so treten als Hauptätzzonen die Zonen  $[(100):(111)]$ ,  $[(010):(111)]$ ,  $[(001):(111)]$  auf.

Was die Aufstellungsart der Kupferkieskrystalle betrifft, so ist nach dem Verf. die pseudotesserales Aufstellung die richtigste. Für diese Aufstellung spricht, außer der Annäherung der Winkelwerte an das tesserales System, auch die Verteilung der Ätzzonen, sowie die Gestalt der Ätzfiguren.

Da durch Beckenkamp die gewöhnlichen Kupferkieskrystalle als Zwillinge rhombischer Individuen gedeutet wurden, so versuchte der Verf. der Frage durch Beobachtung näher zu treten, indem er eine künstliche  $\{110\}$ -Fläche fast bis zur Krystallmitte angeschliffen und mit Königswasser geätzt hat, in der Absicht eventuell vorhandene Zwillingsgrenze sichtbar zu machen; es konnte aber kein merklicher Unterschied von natürlichen  $\{110\}$ -Flächen beobachtet werden, und der Verf. wendet sich gegen die Deutung solcher Krystalle als Zwillinge weniger symmetrischer Individuen.

Schließlich folgt aus den Untersuchungen des Verfs., daß das Grundsphenoid  $\{111\}$  in beiden Stellungen, positiver und negativer, auftritt, in ersterer häufiger und besser entwickelt. Die Formen  $\{522\}$ ,  $\{441\}$  wurden nur in positiver Stellung,  $\{1\bar{1}4\}$  nur in negativer,  $\{221\}$  in beiden Stellungen angetroffen. Die beobachteten Skalenoëder:  $\{513\}$ ,  $\{313\}$ ,  $\{212\}$  treten nur in positiver Stellung auf.

Ref.: St. Kreutz.

**13. O. Großpietsch (in Wien): Krystallform und optische Orientierung des Albits von Morro Velho und Grönland (Tschermaks min. u. petr. Mitt., Wien 1908, 27, 353—376. Mit 8 Textfiguren).**

1. Albit von Morro Velho. Die untersuchten Krystalle stammen aus den goldführenden Erzgängen von Minas Geraes in Brasilien, die hauptsächlich aus Magnetkies, Arsenkies, Pyrit und Kupferkies bestehen und durch das Mit-



vorkommen von Carbonaten (Siderit, Dolomit, Calcit) charakterisiert sind. In Drusenräumen sitzen wasserhelle Albitkrystalle als jüngste Bildung neben Quarzkrystallen auf. Auch in der Gangmasse ist Albit vorhanden. Die wohlausgebildeten Albitkrystalle der Drusenräume, die der Untersuchung unterzogen wurden, sind nach dem Albitgesetze, oft auch nach dem Karlsbader Gesetze verzwillingt und erreichen eine Größe von 6—8 mm.

Nach einer Analyse von G. Tschermak haben die Krystalle folgende Zusammensetzung:  $\text{SiO}_2$  68,41,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  19,80,  $\text{Na}_2\text{O}$  11,17,  $\text{K}_2\text{O}$  0,21,  $\text{CaO}$  0,08; Summe 99,67; es liegt hier also ein ziemlich reiner Albit vor. Spec. Gewicht 2,6261 (Großpietsch), 2,627 (Tschermak).

Die kristallographische Untersuchung wurde mit Hilfe des Theodolithgoniometers durchgeführt. Die Zone  $[MP]$  wurde in den Grundkreis gelegt und das Azimut gegen die Spaltflächen  $P$  bestimmt.

Folgende Formen wurden beobachtet:  $P\{001\}$ ,  $M\{010\}$ ,  $T\{1\bar{1}0\}$ ,  $l\{110\}$ ,  $z\{1\bar{1}30\}$ ,  $x\{101\}$ ,  $y\{201\}$ ,  $r\{403\}$ ,  $e\{0\bar{2}1\}$ ,  $o\{1\bar{1}1\}$ ,  $\delta\{1\bar{1}2\}$ .

Aus den Messungen ergeben sich die Elemente:

$$a:b:c = 0,6361:1:0,5584.$$

$$\alpha = 94^\circ 10', \quad \beta = 116^\circ 36,5', \quad \gamma = 87^\circ 56,5'.$$

In einer Winkeltabelle sind die beobachteten und berechneten Winkel zusammengestellt.

Die Flächen  $P$  sind durch Vicinalflächen, die in den drei Zonen  $[MP]$ ,  $[PT]$  und  $[PI]$  liegen, ersetzt. Die Entstehung dieser Vicinalflächen ist auf den Einfluß der Zwillingsgrenze auf das Wachstum des Krystalls zurückzuführen.

Die Brechungsindices wurden mit dem Abbe-Pulfrich'schen Refractometer bestimmt:

$$\alpha_{Na} = 1,52825, \quad \beta_{Na} = 1,53245, \quad \gamma_{Na} = 1,53872. \quad 2V = 78^\circ 32',$$

$$\text{berechnet: } 78^\circ 53'.$$

Zur Bestimmung der Position der optischen Axen wurden Platten benutzt, deren Coordinaten durch Messung genau bestimmt wurden, und an welchen im Mikrokonoskop das Bild einer optischen Axe zu sehen war.

Mit Hilfe des Ocularschraubenmikrometers wurde die Lage der optischen Axe in bezug zu der Platte fixiert, indem einerseits der Winkelabstand der Plattennormale und der Axe ausgewertet, und ferner der Winkel gemessen wurde, welchen der vom Mittelpunkt des Gesichtsfeldes zu der Spur der optischen Axe geführte Radius mit der Kantenrichtung  $[MP]$  einschließt. Es ergab sich:

$$\begin{aligned} \text{A. } \varphi &= -48,1^\circ, \quad \lambda = +64,3^\circ, \\ \text{B. } \varphi &= -47,9^\circ, \quad \lambda = -77,3^\circ. \end{aligned}$$

2. Albit von Grönland. Die vom Verf. optisch untersuchten Krystalle stammen aus den Drusenräumen der Pegmatitgänge, welche den Syenit von Kangerdluarsuk und Narsarsuk durchsetzen und wurden kristallographisch von C. Dreyer und V. Goldschmidt bearbeitet (Ref. diese Zeitschr. 46, 605). Der vorliegende Feldspat ist nach zwei von Chr. Winter ausgeführten Analysen (a. a. O.) praktisch als reiner Albit anzusehen.

Spec. Gewicht 2,626 (Großpietsch).

Die Bestimmung der Brechungsindices ergab folgende Werte:  $\alpha_{Na} = 1,52825$ ,  $\beta_{Na} = 1,53233$ ,  $\gamma_{Na} = 1,53864$ .  $2V = 77^\circ 18'$ , berechnet:  $77^\circ 53'$ .

Die Position der Axenpole wurde in folgender Weise erhalten: Es werden mindestens zwei Platten, an welchen eine und dieselbe Axe zu beobachten ist, geschliffen und krystallographisch orientiert. An jeder der Platten wird nun der Winkel gemessen, welcher zwischen der Verbindungslinie des Axenpunktes mit dem Centrum des Mikroskop-Gesichtsfeldes und einer bestimmten Kantenrichtung eingeschlossen wird. Der Axenpunkt ergibt sich aus der Construction als Durchschnittspunkt zweier Linien:

$$A. \text{ (Mittelwerte): } \varphi = -49^{\circ} 7', \lambda = +64^{\circ} 10',$$

$$B. \quad \varphi = -47^{\circ} 48', \lambda = -76^{\circ} 31'.$$

Aus dem Vergleiche dieser Beobachtungsergebnisse mit den Bestimmungen der älteren Autoren folgt, daß in der Albitreihe mit steigendem Anorthitgehalt alle Brechungsindices zunehmen.

Die vom Verf. erhaltenen Werte beziehen sich auf fast reinen Albit, stellen also Werte der Constanten eines Endgliedes einer isomorphen Reihe dar; tatsächlich fügen sich, wenn man von geringen Unregelmäßigkeiten absieht, die optischen Eigenschaften der chemisch bekannten Albite in eine Reihe, deren Endglied die für den grönländischen Albit erhaltenen Werte bilden.

Ref.: St. Kreutz.

**14. F. Becke** (in Wien): **Über Myrmekit** (Tschermarks min. u. petr. Mitt., Wien 1908, 27, 377—390. Mit 4 Textfiguren).

Der Verf. bespricht die häufig beobachteten Verwachsungen von Quarz und Plagioklas, welche von Sederholm als Myrmekit bezeichnet wurden.

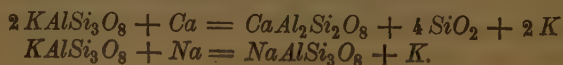
Die Beobachtungen des Verfs. haben ergeben, daß Myrmekit sich ausschließlich an der Grenze von Plagioklas an Kalifeldspat findet, nicht aber an der Grenze gegen den Quarz. Häufig erweist er sich als gesetzmäßige Fortwachsung des benachbarten Plagioklases und ist in den Kalifeldspat eingesenkt, kann ihn auch fast völlig verdrängen. Die Abgrenzungsfläche des Myrmekits ist gegen den Kalifeldspat convex, auch ist oft der Myrmekit an Sprünge des Kalifeldspats gebunden.

Durch diese Beobachtungen wird die secundäre Entstehung des Myrmekits erwiesen, doch ist er vor der Ausbildung der Glimmer- und Klinkoisiteinschlüsse in den Gesteinsplagioklasen entstanden.

Ferner konnte der Verf. feststellen, daß zwischen der Quarzmenge des Myrmekits und der Zusammensetzung des mitgebildeten Plagioklases ein deutlicher Zusammenhang besteht, und zwar nimmt die Quarzmenge mit dem Anorthitgehalt des Plagioklasgrundes zu.

Die Zusammensetzung des Plagioklases schwankt, je nach dem Gestein, zwischen fast reinem Albit und basischem Andesin.

Alle diese merkwürdigen Verhältnisse finden ihre Erklärung, wenn man annimmt, daß der Myrmekit aus dem Kalifeldspat durch Ersatz des Kaliums durch die äquivalente Natrium- beziehungsweise Calciummenge entsteht, wobei die letztere Reaction zur Quarzbildung Anlaß geben kann:



Der Verf. berechnet den Gehalt an Quarz, der neben bestimmten Plagioklasmischungen im Myrmekit entsteht, nach der Gleichung

$$(m + 2n)Or + mNa + nCa = mAb + nAn + 4nSiO_2 + (m + 2n)K$$

und drückt ihn in Volumprocenten aus. Die so erhaltenen Werte vergleicht er mit direct durch Schätzung an Dünnschliffen sich ergebenden Quantitätsverhältnissen und findet eine ziemlich gute Übereinstimmung beider Reihen, was entschieden für die Richtigkeit seiner Ansicht spricht.

Das bei der Myrmekitbildung frei gewordene Kalium wurde in secundären Mineralien gebunden.

Die Ersetzung von Kalifeldspat durch den Myrmekit gehört zu den raumsparenden Vorgängen.

Ref.: St. Kreutz.

**15. F. Rinne und H. E. Boeke (in Leipzig): Über Thermometamorphose und Sammelkrystallisation** (Tscherma's min. u. petr. Mitt., Wien 1908, 27, 393—398. Mit 3 Tafeln).

Die Verff. berichten über Ergebnisse ihrer weiteren Untersuchungen der Umänderungen, welche sich durch Erhöhung der Temperatur resp. Steigerung des Drucks in Metallen und Gesteinen noch im festen Zustande abspielen.

4. Sammelkrystallisation bei der Thermometamorphose von Inca-Meteoreisen. Durch mehrstündige Erhitzung im Heraeus-Ofen auf  $1300^{\circ}$  erhält das Meteoreisen schon makroskopisch ein »flimmeriges Gefüge«.

Unter dem Mikroskop erkennt man, daß das Fülleisen (Plessit) und das Balkeneisen (Kamazit) sich in ein körniges Aggregat verwandelt haben, dagegen haben die Streifen des Taenits (Bandeisen) an Breite zugenommen. Eine Körnelung des Taenits ist eingetreten, aber nur undeutlich zu sehen.

Die im Fülleisen vorher zerstreuten Taenitteilchen haben also in einer verhältnismäßig kurzen Zeit Strecken von einigen Millimetern durchwandert, um sich zu größeren Krystallaggregaten zu vereinigen. Der ganze Vorgang spielt sich im festen Zustande ab, und ist als ein neues Beispiel der Sammelkrystallisation durch Umstehen zu betrachten.

Analoge Erscheinungen, die durch Sammelkrystallisation zu erklären sind, sind in der Metallurgie sehr häufig.

2. Thermometamorphose an Kalkspat und Kalkstein. Fein gepulverter Isländer Doppelspat wurde in einem Stahlcylinder einem Drucke von  $6000 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$  ausgesetzt. Es bildete sich aus dem Pulver eine Breccie, die Einsprenglinge, Zwillingslamellierung und undulöse Auslöschung zeigen. Eine Probe des Preßlings wurde nun in einer eisernen Bombe, welche mit einem Gefäß mit flüssiger Kohlensäure und einem Manometer in Verbindung stand, auf  $1200^{\circ}$  eine halbe Stunde erhitzt, wobei ein Druck von etwa 65 Atm. erreicht wurde. Eine bedeutsamere Zersetzung des Materials hat dabei nicht stattgefunden, wovon sich die Verff. durch chemische Controlle und Betrachtung der Dünnschliffe überzeugt haben. Die Erhaltung der äußeren Form lehrte zugleich, daß Schmelzung des Materials noch nicht eingetreten ist. Das Brecciengefüge aber war verschwunden und das Material ist gleichmäßig körnig geworden; das Calcitpulver hat sich zu größeren Körnern vereinigt, dagegen sind größere Einsprenglinge zerfallen.

Auch am lithographischen Kalke von Solnhofen konnte durch Thermometamorphose das Grobwerden des dichten Kalksteines und das Zerfallen der gröberen Körner beobachtet werden. Veranlaßt durch diese Versuchsergebnisse, die mit den entsprechenden der älteren Autoren gut harmonieren, schreiben die



Verf. der Thermometamorphose eine bedeutende Rolle bei der Contactmetamorphose von Kalkstein in Marmor zu. Die Dissociation wird durch den Druck der im Schmelzfluß enthaltenen Kohlensäure, sowie durch Bildung von Calciumoxyd- resp. Silicatschichten, die schützend wirken, verhindert.

3. Sammelkrystallisation bei Ausscheidungen aus dem Schmelzfluße. Es werden Structures beschrieben, welche erstarrte Legierungen von Silber und Kupfer bei verschiedener Abkühlungsgeschwindigkeit angenommen haben. Die hier wahrgenommenen Erscheinungen machen es wahrscheinlich, daß die Sammelkrystallisation bei der Erstarrung der Eruptivgesteine eine bedeutende Rolle spielt. Sie macht sich besonders bei langsamer Abkühlung geltend.

Der Ref. möchte noch hervorheben, daß die von Rinne und Boeke beschriebenen Erscheinungen der Sammelkrystallisation auf Egalisierung der Körner und nicht bloß auf Wachstum größerer Krystalle auf Kosten der kleineren beruhen, wie dies ausdrücklich von den Verf. betont wird. Der durch Sammelkrystallisation erreichte Gleichgewichtszustand wäre also nach der Curie'schen Theorie instabil und würde nicht dem Minimum, sondern dem Maximum der Energie entsprechen (vergl. P. Curie, Bull. soc. min. fr. 1885, 8, 149; Ausz. diese Zeitschr. 12, 651).

Ref.: St. Kreutz.

16. M. Stark (in Czernowitz, früher in Wien): **Geologisch-petrographische Aufnahmen der Euganeen** (Tscherma's min. u. petr. Mitt., Wien 1908, 27, 399—588. Mit 22 Textfiguren).

Die vorliegende Arbeit enthält eine größere Anzahl von Bestimmungen der wichtigsten optischen Constanten der Gesteinsgemengtheile des besprochenen Gebietes, auf die hier wegen ihrer großen Zahl nur verwiesen werden kann. Von Einzelheiten sei hier folgendes angeführt:

Der Olivin der Limburgite ist durch die Formen {011}, {110}, {010} begrenzt und meist in Carbonate und folgende drei kleinschuppige Producte pseudomorphosiert: a) serpentinähnliche Aggregate, b) strohgelbes blätteriges Mineral, optisch einaxig (—),  $n$  für  $\alpha$  und  $\gamma < \text{Canadabalsam}$ , c) strohgelbes Mineral, zweiaxig (+),  $n$  für  $\alpha < \gamma$ , für  $\gamma \leq \text{Canadabalsam}$ , Doppelbrechung stark.

Augit. Krystallform: {100}, {110}, {010}, {111}. Kern fast farblos, mit zahlreichen Glas- und Gaseinschlüssen, Hülle 32 Zinnobergrau  $t$  der Radde'schen Farbenscala (Schlifffdicke 22  $\mu$ ). Bei kleinen Krystallen ist Sanduhrstructur deutlich; Schliff  $\perp$  zu  $\beta$  zeigt z. B. in den Anwachspyramiden der Flächen der Form {111}  $c:\gamma = 47^\circ$ , Interferenzfarbe rot erster Ordnung, in den Anwachspyramiden der Form {100}  $c:\gamma = 55^\circ$ , rotbraun erster Ordnung. Brechungsindices in der Anwachspyramide {100} größer als in {111}.  $E = 33,5^\circ$ .

In einem Limburgitbasalt südlich von Mt. Rusta ist der Kern der Augite grünlich,  $c:\gamma = 53^\circ$ , meist aber farblos; die Hülle ist bräunlich,  $c:\gamma = 50,5^\circ$ .

Zwischen beiden Pyroxenarten ist keine scharfe Grenze vorhanden, und der Verf. schließt sich in diesem Fall der Ansicht an, daß in dem farblosen Pyroxen eine Mischung des grünen und bräunlichen vorliegt. Die genauer studierte Änderung der Lage der optischen Axen bekräftigt diese Ansicht.

In Augitbasalt von Gemola treten vier Pyroxenarten zugleich auf, oft parallel verwachsen (als Umhüllung): a) grüner Augit, b) farbloser Pyroxen, c) bräunlicher Pyroxen, d) Aegirin.

Für die Hornblende der Euganeenlimburgite usw. wurde der Krystallisationspunkt genau festgelegt. Die Krystallisation fängt sehr spät an, erst nachdem



Olivin, Augit und der größte Teil des Magnetits, Plagioklases und Apatits auskristallisiert war. Das Gestein war demnach schon zähflüssig und der freiwerdende Wasserstoff konnte nicht so leicht entweichen; dies aber gab nach Ansicht des Verfs. Anlaß zur Hornblendebildung. Gegen Verwitterung ist der Plagioklas der Euganeengesteine widerstandsfähiger als der Augit, wenn aber das Gestein der Einwirkung der Carbonatlösungen nicht ausgesetzt war, so bleibt der Pyroxen länger erhalten als der Feldspat.

Hornblende ist widerstandsfähiger als der Augit.

Zur Messung des optischen Axenwinkels nach der Mallard-Becke'schen Methode wurde das Mikroskop von Fuess M. I. mit gleichzeitig drehbaren Nicols angepaßt. Zur Messung können auch Schnitte verwendet werden, in welchen die Axenebene gegen die Symmetrieebene des Konoskopgesichtsfeldes geneigt ist, welche aber noch eine Axe und Mittellinie im Gesichtsfeld erkennen lassen. Für solche Schnitte macht sich die elliptische Polarisation geltend und es muß eine Correctur angebracht werden, die theoretisch nicht leicht abzuleiten ist. Um sich von der Größe des hier in Betracht kommenden Fehlers Rechenschaft zu geben, hat der Verf. zahlreiche Messungen an verschiedenen Pyroxendurchschnitten desselben Gesteins ausgeführt und so eine Correcturtabelle ermittelt. Je weiter die Mittellinie von der Mitte des Gesichtsfeldes abweicht, desto größer der erhaltene Wert für  $E$ .

Der Verf. beabsichtigt eine diesbezügliche Untersuchung an einwandsfreierem Material vorzunehmen.

Ref.: St. Kreutz.

**17. H. Tertsch (in Wien): Versuch einer Axenwinkelmessung in einem Mittellinienschnitt** (Tschermaks min. u. petr. Mitt., Wien 1908, 27, 589—594. Mit 3 Textfig.).

Der Verf. gibt eine Construction an, welche den angenäherten Wert des optischen Axenwinkels auch an Schnitten, die nur eine Mittellinie im Mikroskop erkennen lassen, abzuleiten gestattet.

Da der Verlauf der Skiodromen in der Weise von dem Axenwinkel abhängig ist, daß bei Zunahme des Axenwinkels ein viel größerer Teil der Skiodromen in der Mitte des Gesichtsfeldes den Polarisationssebenen der Nicols in der 90°-Stellung parallel verläuft, so müssen die Isogyren bei Drehung des Präparats (resp. der Nicols) desto schneller aus der Mitte des Gesichtsfeldes wandern, je größer der Axenwinkel ist. Dabei wird stets gleiche Drehungsgeschwindigkeit des Mikroskoptischchens vorausgesetzt.

Wird nun für zwei correspondierende Punkte, d. h. solche, die auf derselben Äquatorialskiodrome liegen, und gleiche, mit entgegengesetzten Vorzeichen versehene Auslöschungen besitzen, die Lage der Polarisationssebene bestimmt, so gestattet die Fresnel'sche Regel die Position der Axenpunkte zu fixieren. Mit Hilfe des Becke'schen Zeichentisches gelingt es leicht, zwei correspondierende Punkte aufzusuchen. Die Verbindungslinien dieser Punkte mit je einem der Axenpunkte müssen gleiche Winkel mit den zugehörigen Auslöschungsrichtungen einschließen, man hat also, um den Axenort zu finden, einen Kreis durch die beiden correspondierenden Punkte und den Durchschnittspunkt der beiden Auslöschungsrichtungen zu ziehen. Der Axenpunkt liegt dort, wo dieser Kreis die Axenebene schneidet. Zur Auswertung der Winkelgrößen muß diese Construction in eine sphärische übertragen werden; das Wulff'sche Netz leistet dabei gute Dienste.

Zum Schluß sind drei Messungsbeispiele angeführt. Die angegebene Construction ist nur für den Fall gültig, daß die Mittellinie central austritt, doch sind geringe Abweichungen von dieser Lage kaum von Bedeutung.

Ref.: St. Kreutz.

**18. V. Souza-Brandão** (in Lissabon): Die Espichellite, eine neue Familie von Ganggesteinen am Vorgebirge Espichel (Ann. der polytechn. Akad. zu Porto 1907, 2, 1—70).

In dieser Arbeit petrographischen Charakters werden folgende, die behandelten Gesteine zusammensetzende Mineralien ausführlich beschrieben.

Olivin völlig durch Calcit ersetzt (Pseudomorphosen, von Calcit nach Olivin). Es sind bis 3 mm lange, teils säulenförmige, teils nach  $T\{010\}$  mäßig plattenförmige Pseudo-Krystalle, welche außer  $T$  folgende Formen zeigen:  $k\{021\}$ ,  $n\{110\}$ ,  $P\{001\}$ ,  $M\{100\}$ ,  $d\{101\}$ ,  $e\{111\}$  und vielleicht noch  $w\{012\}$ ,  $\{120\}$ . Die Calcitsubstanz ist von einer dünnen Serpentschicht umgeben, welche sich hier und da auf Kosten des Calcits verdickt und Apophysen in dessen Inneres sendet.

Hornblende. Häufig 1 cm lange, aber kaum über 2 mm dicke, nach  $c[001]$  gestreckte, pechschwarze, auf den Spaltungsflächen stark glänzende Säulen, welche ein grünlich graues Pulver geben und eine Dichte von ungefähr 3,15 besitzen (in Thoulet'scher Lösung mittels Indicatoren bestimmt). Außer  $m\{110\}$  noch  $b\{010\}$ , öfters breiter als  $m$ ,  $a\{100\}$  sehr schmal,  $c\{001\}$  und  $r\{111\}$  nach Des Cloizeaux' Aufstellung. Zwillinge nach  $\{100\}$ . Ziemlich vollkommen spaltbar nach  $\{010\}$ , daneben die gewöhnliche vollkommene Spaltbarkeit nach  $\{110\}$ . Merkwürdigerweise ist der Prismenwinkel, an Spaltungsstücken gemessen, gleich  $55^{\circ}43'$  (Mittel mehrerer Werte zwischen  $55^{\circ}30'$  und  $55^{\circ}58'$ ), während die Krystalle mit natürlichen Flächen und die Abdrücke, welche dieselben beim Herausspringen in der Gesteinsmasse zurücklassen, einen demjenigen des Arfvedsonits nahestehenden Winkel von  $56^{\circ}7'$  (zwischen  $56^{\circ}$  und  $56^{\circ}16'$ ) liefern. Diese Krystalle lassen sich sehr schwierig unverletzt von der Gesteinsgrundmasse ablösen (das Gestein ist nämlich durch dieses und andere Mineralien porphyrisch mit dichter Grundmasse); die äußerste Krystallschicht bleibt fast immer zurück und man erhält meist nur Spaltungsprismen, an denen obiger Winkel von  $55^{\circ}43'$  ermittelt wurde. Diese Hornblende ist schalig gebaut. Sie ist im Inneren grünlichbraun und stark absorbierend für  $\beta$  und  $\gamma$ , dann nach außen eigentlich braun und ganz außen von einer sehr dünnen Schicht rötlich brauner Substanz gebildet, welche diejenige mit dem Prismenwinkel des Arfvedsonits ist. Da sie äußerst dünn ist, erklärt sich leicht, daß die Spaltungsstücke sie nie erreichen und einen anderen, der rein braunen Substanz eigenen Prismenwinkel liefern.

Auslöschungswinkel ( $c\gamma$ ) auf  $(010)$  gleich  $40\frac{3}{4}^{\circ}$  im spitzen Winkel ( $ca$ ). Doppelbrechung  $\gamma - \alpha = 0,023$ ,  $\gamma - \beta = 0,004$ . Optischer Axenwinkel  $2V_{\alpha} = 84^{\circ}$ . Pleochroismus stark,  $\beta = \gamma$  (dunkelbraun)  $> \alpha$  (blaß bräunlich gelb). Soweit für die braune Hauptschubstanz. Für den dünnen Mantel ist ( $c\gamma$ )  $= 8^{\circ}$  im gleichen Sinne wie oben; die Farbe von  $\alpha$  ist nahezu dieselbe, die nach  $\beta$  und  $\gamma$  schwingenden Wellen aber sind rötlich braun und stärker absorbiert als in der Hauptmasse. Die grüne Substanz, welche nur bei größeren Individuen im Centrum auftritt, ist hell grünlichgrau für  $\alpha$ , fast undurchlässig für  $\beta$  und  $\gamma$ . Normal zu den optischen Axen ist diese Hornblende

dichroitisch, dunkelbraun parallel  $\beta$  wie sonst und sich der  $\alpha$ -Farbe nähernd, aber merklich stärker absorbiert senkrecht zu  $\beta$ . Im Mantel findet ganz ähnliches statt, die Farben sind dann aber rötlich und dunkler.

Augit. 2 mm größter Dimension meist nicht übertreffende, hier und da bis 6 mm anwachsende Krystalle mit  $m\{110\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $s\{111\}$ ; kurz-säulenförmig durch Vorherrschen von  $m$  oder  $a$ , selten von  $b$ , bis isometrisch durch starke Entwicklung von  $s$ . Die Spaltbarkeit nach  $\{110\}$  weniger vollkommen als gewöhnlich, dagegen eine sehr deutliche nach  $\{010\}$ , mit Hervorbringung fettglänzender Flächen. Spec. Gewicht 3,302. Die Krystalle besitzen schaligen Bau mit bis sechs Zonen, wovon die inneren, grünen bei den kleineren Krystallen durchwegs fehlen. Auslöschungsschiefe ( $c\gamma$ ) der Hauptsubstanz (blau-rötlich gelb) gleich  $46\frac{3}{4}^{\circ}$  im stumpfen Winkel ( $ca$ );  $2V_{\gamma} = 58\frac{1}{4}^{\circ}$ ; Doppelbrechung  $\gamma - \alpha = 0,020$ ; Pleochroismus unbedeutend, in sehr dünnen Schläfen verschwindend. Diese Krystalle tragen, ebenso wie die Hornblende des betreffenden Gesteines, einen dünnen vom opaken Mikrolithen durchwachsenen Mantel, in welchen ( $c\gamma$ ) =  $51^{\circ} 50'$ ,  $2V_{\gamma} = 44^{\circ}$  ist, aber ( $c\gamma$ ) ist hier bis  $55,5^{\circ}$  veränderlich und zugleich nimmt die scheinbare Neigung, unter welcher die der optischen Axe  $A$  parallelen Strahlen aus der Fläche  $\{100\}$  gegen deren Normale austreten, von  $29,5^{\circ}$  bis  $30\frac{3}{4}^{\circ}$  zu. Die Auslöschungsschiefe ( $c\gamma$ ) und der Axenwinkel  $2V_{\gamma}$  scheinen um so größer bzw. kleiner zu werden, je näher man sie dem Außenrand mißt, d. h. je später die betreffende Substanz sich abgesetzt hat. Letztere ist bedeutend dunkler als die innere Hauptsubstanz und besitzt deshalb einen merklich stärkeren Pleochroismus. Die Axe  $B$  ist stark dispergiert mit  $\rho > \nu$  um  $\gamma$ , die Axe  $A$  dagegen zeigt keine merkliche Dispersion; infolge dessen ( $c\gamma_{\rho}$ )  $>$  ( $c\gamma_{\nu}$ ). In einigen Gesteinen dieser Familie ist der Augit sanduhrförmig struiert mit dünnem Mantel in der Prismenzone. Dann entspricht die Sanduhrsubstanz (Anwachspyramiden der  $s\{111\}$ -Flächen) der Hauptsubstanz der eben beschriebenen Krystalle, der Mantel ist auch mit dem der letzteren übereinstimmend, nur die zwischen Mantel und Sanduhr liegende, letztere ringförmig umgebende Substanz ist neu, ausgeprägt pleochroitisch, mit ( $c\gamma$ ) =  $60^{\circ}$  und bedeutende Bisectricendispersion.

Im letzten, in einem Anhang beschriebenen Gestein, von pilotaxitischer Structur, sind die Augitmikrolithe hellgrün und zeigen Auslöschungsschiefen von  $47,5^{\circ}$ ,  $54^{\circ}$ ,  $62,5^{\circ}$  bzw. in der Sanduhrsubstanz, im ringförmigen Körper um dieselbe und im dünnen äußeren Mantel. Die Sanduhr besteht hiernach (wenigstens nahezu) aus derselben Substanz wie die Einsprenglinge des ersten Gesteins und die Sanduhr der zuletzt beschriebenen Augite, während nun die frühere Mantelsubstanz zur ringförmigen Umhüllung der Sanduhr geworden ist und der neue Mantel der Umhüllung jenes Augits ungefähr entspricht.

Ref.: V. Souza-Brandão.

**19. V. Souza-Brandão (in Lissabon): Die Bestimmung der optischen Hauptrichtungen eines zweiaxigen Krystalles mit Hilfe stauroskopischer Beobachtungen** (Comunicações do Serviço Geologico de Portugal 1907, 6, 339).

Vorliegende Abhandlung ist eine erste Verallgemeinerung einer früher vom Verf. in Angriff genommene Aufgabe (diese Zeitschr. 35, 635). Dort mußte zur Bezugsebene die Bisectricenebene genommen werden, jetzt darf eine beliebige der drei optischen Symmetrieebenen als Bezugsebene fungieren. Die Formel zur Berechnung des Winkels der optischen Axen lautet



$$A^2 = \frac{\cos v \sin 2s \cotg 2\varepsilon - (1 + \cos^2 v) \cos^2 s + 1}{\sin^2 v}.$$

Hier bedeutet:  $\varepsilon$  die Auslöschungsschiefe auf der gegebenen Ebene gegen die Spur (Durchschnittsrichtung) einer beliebigen der drei optischen Symmetrieebenen (Bezugsebene),  $v$  der Winkel dieser beiden Ebenen miteinander,  $s$  die Neigung jener Durchschnittsrichtung gegen diejenige optische Symmetrieaxe der Bezugsebene (Bezugsaxe), welche innerhalb dieser Ebene denselben optischen Charakter besitzt, wie die der  $\varepsilon$  zugrunde liegende Schwingungsrichtung ( $v$  und  $s$  sind somit die Coordinaten der gegebenen Ebene).  $A$  ist dann mit dem halben Winkel  $a$  der optischen Axen durch folgende Beziehung verbunden.

$A^2$	$\cos^2 a$	Bezugsebene (für $v$ ):	Bezugsaxe (für $s$ ):	Bisectrix von $2a$ :
$> 1$	$\frac{A^2 - 1}{A^2}$	$[\gamma\beta]$ oder $[\alpha\beta]$	$\gamma$ oder $\alpha$	$\alpha$ oder $\gamma$
$> 0$ $< 1$	$A^2$	$[\gamma\alpha]$	$\gamma$ oder $\alpha$	$\gamma$ oder $\alpha$
$< 0$	$\frac{1}{1 - A^2}$	$[\beta\alpha]$ oder $[\beta\gamma]$	$\beta$	$\alpha$ oder $\gamma$

In den doppelten Columnen bezieht sich die erste verticale Reihe (links) auf den Fall, daß  $\varepsilon$  mittelst der positiven Schwingungsrichtung der gegebenen Ebene gemessen wird, die zweite Reihe (rechts) auf den Fall, daß es die negative Schwingungsrichtung dieser Ebene ist, welche der Schiefe  $\varepsilon$  zugrunde liegt.

Ist dagegen  $A^2$  bekannt bzw. gegeben, so liefert

$$\operatorname{tg} 2\varepsilon = \frac{\cos v \sin 2s}{\cos 2s - \sin^2 v (\cos^2 s - A^2)},$$

unter Berücksichtigung der Bisectrix von  $2a$  nach obiger Tabelle, die Auslöschungsschiefe  $\varepsilon$  bezogen auf die Schwingungsrichtung, welche dem Wert von  $s$  zugrunde liegt.

Die Formel für  $A^2$  gibt nicht nur den Winkel der optischen Axen, sondern ergibt auch, nach welcher der drei von vornherein als bekannt, aber nicht voneinander unterschieden vorausgesetzten Richtungen der optischen Symmetriearien die positive und die negative Mittellinie, somit auch die optische Normale liegt, und lehrt die spitze Mittellinie kennen. Für einaxige Krystalle gilt  $\operatorname{tg} \varepsilon = \cos v \operatorname{tg} s$ , wobei die Bezugsebene ein beliebiger Hauptschnitt und die Bezugsaxe die Hauptaxe ist.

Schließlich wird die Aufgabe behandelt, aus den Auslöschungsschiefen  $\varepsilon, \varepsilon'$  auf zwei durch ihre Coordinaten  $v, v'$  bezüglich einer beliebigen der drei optischen Symmetrieebenen (es ist somit nur die Lage dieser Ebene und die der darauf senkrechten Symmetrieaxe bekannt) gegebenen Ebenen die Lage der noch unbekannten Symmetriearien in der bekannten Symmetrieebene zu berechnen. Die Beziehung ist dieselbe, welche vom Verf. früher aufgestellt wurde (diese Zeitschrift l. c.), da  $\cos^2 a$  bzw.  $A^2$  nicht in derselben auftritt. Hat man hierdurch die Lage der optischen Symmetriearien ermittelt, so liefert obige Formel für  $A^2$  den Winkel der optischen Axen. Entgegen der Behauptung Lie-



bisch's (N. Jahrb. f. Min. usw. 1886, 1, 162; Ausz. diese Zeitschr. 12, 477) reicht hierzu in allen Fällen eine einzige Platte aus.

Ref.: V. Souza-Brandão.

**20. V. Souza-Brandão (in Lissabon): Der Feldspat des als Ophit bekannten Gesteins von San-Bartholomeu bei Alcobaça (Comunicações do Serviço Geologico de Portugal 1908, 7, 85).**

Dieser Feldspat bildet den sehr stark überwiegenden Gemengteil einer besonders leukokraten Ausbildung (Schliere) des sogenannten Ophits am angegebenen Orte, welcher sich als einen Pyroxen-Natronsyenit herausgestellt hat (diese Bezeichnung dürfte auf die von Macpherson untersuchten und Ophit genannten Gesteine Portugals allgemein auszu dehnen sein).

Die bis 2 mm langen, nach  $a[100]$  säulenförmigen Krystalle, welche in die kleinen Hohlräume dieses ausgeprägt porösen Gesteins frei hineinragen, bestehen aus einem wasserhellen, nach dem Albitgesetze verzwillingten, meistens einen Doppelzwillling bildenden Kerne und einer diesen von allen Seiten umgebenden und die Hauptmasse der Krystalle ausmachenden, durch einen nadelförmigen Mikrolithenstaub braun gefärbten Feldspatsubstanz. Letztere trägt noch und ganz besonders auf den Flächen der Zone  $[001]$  einen dünnen Mantel wasserhellen verzwillingten Feldspats, welcher die übrigen Flächen nur zum kleinen Teil und dann unregelmäßig überzieht.

Die Messung ergab für die Hülle (den braun gefärbten Feldspat, um welchen es sich hier besonders handelt) monokline Gestalt. Die kleinen Schwankungen des Winkels ( $PM$ ) um  $90^\circ$  herum gestatten keine andere Deutung als diese. Für  $\beta$  ist im Mittel der Wert  $63\frac{3}{4}^\circ$  (zwischen  $63^\circ 20'$  und  $64^\circ 40'$ ) gefunden worden. Spec. Gew. 2,585.

Die mikroskopisch-polariskopische Untersuchung lehrte zunächst, daß der Kern Albit ist. Die Hülle aber zeigte sich aus zum Pinakoid  $M$  parallelen, höchst feinen und verhältnismäßig kurzen, meistens keilförmig auslaufenden Lamellen zusammengesetzt, welche nach zwei zu  $M$  symmetrisch liegenden und wenig geneigten Richtungen auslöschen. Der Lamellenbau ist im natürlichen Lichte nicht wahrnehmbar. Die Auslöschungsschiefe ist in den sich von der Umgebung scharf abhebenden Lamellen ungefähr diejenige des Albits, aber dort, wo die Lamellen nicht einzeln zur Wirkung auf das polarisierte Licht gelangen, kleiner, sogar bis  $0^\circ$  heruntersinkend. Scharf hervortretende Lamellen mit paralleler Auslöschung sind nie beobachtet worden. Auf  $M$  beträgt die Auslöschungsschiefe im Mittel  $17^\circ$  ( $15\frac{1}{8}^\circ$ — $19^\circ$ ) im stumpfen Winkel  $\beta$ . Somit ist dieser Feldspat auch Albit (wie der Kern) oder steht diesem sehr nahe. Die Krystalle schließen Orthoklas (Mikroklin?) in Adern und Zügen ein, welche auf  $M$  nach der Kante  $[001]$  grob gerichtet erscheinen (perthitische Einlagerungsform!) und  $51\frac{1}{2}^\circ$  bis  $61\frac{1}{2}^\circ$  Auslöschungsschiefe zeigen.

Aus den hier nur ganz flüchtig wiedergegebenen Beobachtungen und vielen anderen, deren Erwähnung der beschränkte Rahmen eines Referates nicht zuläßt, schließt der Verf., daß der Albit die Fähigkeit besitzt, durch zwillinglamellare Zusammensetzung nach  $M$  eine monokline Gestalt nachzuahmen. Das Umschlagen der einheitlichen Krystallisation des Kernes in die lamellare Hülle ist wohl dem in einem gewissen Zeitpunkt der Gesteinsverfestigung erfolgten Zustandekommen des braun färbenden Mikrolithenstaubes zuzuschreiben, welche plötzlich die weitere Krystallisation zu hemmen anfang.

Hierdurch würde der Albit dieselbe Eigenschaft, welche für die Orthoklas-substanz (Mikroklin?) postuliert wird, besitzen, wenn auch in einem niedrigeren Grad, um so zu sagen in erster Kleinheitsordnung, da die Orthoklaslamellen submikroskopisch sind und dadurch eine scheinbare Homogenität zustande kommt. Verf. bezeichnet diese Eigenschaft als Orthomimesie und schlägt für den orthomimetischen bzw. mimetisch-monoklinen Albit den Namen Krypto-klas vor.

Eine große Bedeutung erlangt auch nach des Verfs. Meinung dieser Fund für die Anorthoklasfrage. Nach demselben dürften alle echten Anorthoklase orthomimetisch sein, wozu besonders der Umstand führt, daß der (*PM*)-Winkel der Anorthoklase von verschiedenen Autoren und für verschiedene Vorkommen verschieden gefunden wurden, wenn auch immer sehr nahe dem rechten Winkel, weshalb Zirkel sie eher Para-Orthoklas als Anorthoklas genannt wissen möchte. Die kleinen Abweichungen hiervon sind auf unvollkommene Ausbildung und Störungen zurückzuführen, welche eben bei einer Zusammensetzungsfläche (die Basis) mit Recht zu erwarten sind. Die Anorthoklasreihe besteht hiernach, aus nach *M* lamellar aufgebauten, somit mechanischen Gemengen von *K*- und *Na*-Feldspat, mit den Endgliedern Orthoklas bzw. polysynthetischem Mikroklin und Kryptoklas. Die *Na*-Feldspatlamellen beteiligen sich am Aufbau der Anorthoklaskrystalle in den beiden Stellungen, in denen  $M\{010\}$  und  $c[001]$  erhalten bleiben, der Verwachsungsregel sämtlicher Feldspäte miteinander entsprechend. Ob die Lamellen des *K*-Feldspats von vornherein monoklin (Orthoklas) oder aber triklin (Mikroklin bzw. eine noch unbekannte *K*-Feldspatform) sind und dann auch in den beiden Stellungen des Albitzwillings auftreten, bleibt unentschieden. Hiernach ist nicht ausgeschlossen, daß die *K*-Feldspatsubstanz sehr kleine Mengen *Na*-Feldspat (und *Ca*-Feldspat) isomorph aufzulösen vermag und umgekehrt, wie dies auch allgemein bei nicht kristallographisch isomorphen Körpern vorkommt, diese Mischbarkeit ist aber eine sehr beschränkte und sich mehr der Einheit nähernde Verhältnisse müssen die Form mechanischer Gemenge nehmen. Von der in dieser Weise aufgefaßten Anorthoklasreihe bleiben die perthitartigen Verwachsungen ausgeschlossen, da bei diesen die Zusammensetzung nicht die lamellare nach *M*, sondern zu *M* transversal und mehr oder weniger unregelmäßig ist.

Ref.: V. Souza-Brandão.

**21. V. Souza-Brandao** (in Lissabon): **Ergänzende Mitteilung über den Feldspat von San-Bartholomeu bei Alcobaça** (Comunicações do Serviço Geologico de Portugal 1908, 8, 42).

Es wird eine im Laboratorium von Prof. Dittrich in Heidelberg ausgeführte Analyse des in der eben referierten Arbeit untersuchten Feldspates mitgeteilt, welche folgende Verhältniszahlen (in %) geliefert hat:  $SiO_2$  66,34,  $Al_2O_3$  19,63,  $CaO$  0,74,  $K_2O$  2,81,  $Na_2O$  8,90, Glühverlust 0,63; außerdem  $Fe_2O_3$  0,53,  $MgO$  0,05, nicht zur Feldspatsubstanz gehörend.

Die Berechnung dieser sehr gut mit der allgemeinen Zusammensetzung eines gemischten Feldspates übereinstimmenden Analyse (es bleiben nur 2,5 % Moleküle  $SiO_2$  übrig, welche sicherlich von etwas beigemischtem Quarz herühren) ergibt, wenn man zunächst vom *K*-Feldspat absieht, eine Mischung von der (molekularen) Formel  $Ab_{95,7}An_{4,3}$ , was zeigt, daß der Feldspat dem reinen Albit sehr nahe steht, wie schon die physikalische Untersuchung ergeben hatte (s. voriges Referat). Der perthitisch eingelagerte *K*-Feldspat (*Or*) steht zu dieser

Mischung ( $Ab'$ ) im Verhältnis  $Or : Ab' = 16,7 : 83,3$  oder  $Or : Ab' = 0,2$ . Das hieraus nach der für isomorphe bezw. mechanische Gemenge geltenden Formel berechnete spezifische Gewicht wäre 2,600, etwas größer als das beobachtete 2,585. Was den Kalknatronfeldspat anbelangt, so entspricht der auf  $M$  beobachteten Auslöschungsschiefe, nach dem heutigen Zustand unserer Kenntnisse, genau die Formel  $Ab_{94,5}An_{5,5}$  einer etwas basischeren Mischung als nach der Analyse. Dies muß davon herrühren, daß der Kernfeldspat reiner Albit ist und die Analyse sich auf den totalen Feldspat bezieht. Die erhaltene Menge von  $K$ -Feldspat ist, wie oben gesagt, perthitisch mit den als isomorphe Mischung zu betrachtenden Kalknatronfeldspat verwachsen, höchstens ist eine ganz kleine Menge davon im letzteren aufgelöst, nicht aber in Lamellen nach  $M$  aufgelagert. Hiernach wäre der gefundene Kalknatronfeldspat nicht das ganz reine  $Na$ -Endglied der Anorthoklasreihe, sondern letzteres enthielte hier eine kleine Menge des Anorthitmoleküls isomorph beigemischt. Wenn aber die Eigenschaft der Orthomimesie (s. vor. Ref.) wirklich der reinen Albitsubstanz zukommt, kann sie nicht auf einmal durch das Hinzutreten einer kleinen Menge  $Ca$ -Feldspat in Form einer isomorphen Beimischung aufgehoben werden. Es ist im Gegenteil zu erwarten, daß genannte Eigenschaft mit wachsendem Verhältnis des hinzutretenden  $Ca$ -Feldspates nach und nach weniger ausgeprägt wird, bis sie erst bei einem gewissen Mengenverhältnis ganz unterdrückt wird. Dagegen hat das  $K$ -Endglied der Anorthoklasreihe, der  $K$ -Feldspat, eine minimale Capacität zum Anorthotitmolekül und deshalb enthält es immer höchstens ganz kleine Mengen des letzteren aufgelöst.

Ref.: V. Souza-Brandão.

**22. L. F. Navarro (in Madrid): Krystallographische Daten des Aurichaleits (Bol. R. Soc. esp. Hist. nat. Februar 1908, 117—119).**

Es werden fünf aus einer von Ondárroa (Vizcaya) stammenden Druse isolierte Krystalle beschrieben. Sie sind intensiv grasgrün und besitzen eine runzliche, mit glänzenden weißen Fleckchen besetzte Oberfläche, wie wenn letztere mit sehr kleinem, das Licht nach allen Richtungen spiegelnden Zuckerkörnchen bestreut wäre. Ihre Gestalt ist diejenige mehr oder weniger dicker, aus drei rechtwinkligen Flächenpaaren bestehender quadratischer Tafeln, mit 1,4 bis 2 mm Tafelseite und 0,4 bis 0,6 mm Dicke, welche letztere bei einem mehr würfelförmigen Krystall bis 1,2 mm anwächst. Alle zeigen ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach allen drei Flächenpaaren, besonders aber nach zwei derselben (künftige  $b$  und  $c$ ).

Für die Messung mußten die Flächen durch vorsichtiges Wegschaffen der Runzeln geebnet und mit Deckglassplitterchen bedeckt werden. Es wurden in drei der fünf Krystalle je ein der drei Flächenwinkel des Tripinakoids gemessen und dafür die Werte  $82^{\circ} 34' \pm 11'$  ( $a$ ),  $80^{\circ} 35' \pm 21'$  ( $b$ ),  $77^{\circ} 55' \pm 16'$  ( $c$ ) erhalten, wobei es nicht mitgeteilt wird, an welchen Umständen (ob aus mehreren Messungen?) die wahrscheinlichen Fehler berechnet sind.

Verf. schließt auf das triklone System und berechnet, indem die vorhandenen Flächenpaare als Fundamentalpinakoide aufgefaßt werden, die Axenwinkel zu  $102^{\circ} 5'$  ( $\alpha$ ),  $99^{\circ} 25'$  ( $\beta$ ),  $97^{\circ} 26'$  ( $\gamma$ ). [Diese Winkel sind offenbar unrichtig, was schon daraus hervorgeht, daß sie zu obigen Flächenwinkeln  $c$ ,  $b$  und  $a$  bezw. supplementär sind! Die aus den gemessenen Flächenwinkeln  $a$ ,  $b$ ,  $c$  berechneten ebenen Winkel des betreffenden sphärischen Dreiecks, also die rich-



tigen Axenwinkel, sind, auf  $1'$  abgerundet:  $\alpha = 95^{\circ} 40'$ ,  $\beta = 98^{\circ} 54'$ ,  $\gamma = 104^{\circ} 5'$ . Der Ref.].

Der (berichtigte) Winkel  $\alpha$  ist dem bis jetzt angenommenen Winkel  $[001]: [100]$  des als monoklin angesehenen Aurichalcits nahezu gleich<sup>1)</sup>.

Das Mineral wäre hiernach triklin, was in Anbetracht der Unkenntnis von der Gestalt des einzig damit isomorphen Hydrozinkits nichts Befremdendes hätte; übrigens gehören die anderen dem Aurichalcit nahestehenden Mineralien nicht einem einzigen, sondern zwei Systemen an, dem hexagonalen und dem monoklinen, oder ihre Krystallform ist noch unbekannt.

Ref.: V. Souza-Brandão.

**23. L. F. Navarro** (in Madrid): **Über ein neues Verfahren, Flächenwinkel und mikroskopische Krystalle zu bestimmen** (Rev. R. Acad. Cienc. exact., fis. nat. Madrid, Mai 1905, 2 (4)).

Der gesuchte Flächenwinkel wird aus den drei ebenen Winkeln einer denselben enthaltenden dreiseitigen Ecke berechnet. Natürlich brauchen die zwei anderen Kanten dieser Ecke nicht notwendig wirkliche Krystallkanten zu sein, sondern man kann hierzu zwei beliebige, je auf einer Fläche des zu bestimmenden Winkels markierte Richtungen, etwa Zwillingsstreifen oder Spaltungsrisse nehmen, ja man wird sich beim Fehlen derartiger natürlicher Richtungen andere dadurch verschaffen können, daß man sich einen wohl erkennbaren Punkt auf der Winkelkante mit einem ebenso leicht zu findenden Punkt auf jeder der beiden Flächen und von der gemeinschaftlichen Kante möglichst entfernt durch Gerade verbunden denkt. Aus den unter dem Mikroskop gemessenen Winkeln der drei Richtungen miteinander wird der gewünschte Flächenwinkel berechnet.

Hierzu muß man natürlich die drei Ebenen, welche von je zwei dieser Richtungen bestimmt werden, nacheinander senkrecht zur Axe des Mikroskops stellen, ausgenommen wenn kraft der Systemsymmetrie zwei der drei Winkel einander gleich sind (es sind dann nur zwei Winkel der Messung zu unterziehen); kommt ein Winkel von vorgeschriebener Größe ( $90^{\circ}$ ,  $60^{\circ}$ ,  $45^{\circ}$ ) zu den gleichen Winkeln hinzu, so ist die Messung eines einzigen Winkels erforderlich und genügend.

Verf. stellt sich die successive Justierung der drei Ebenen (senkrecht zur Mikroskopaxe) sehr einfach vor und rät, nachdem der Krystall mit weichem Wachs oder dickem Balsam auf den Objectträger fixiert und ein Punkt eines der beiden Winkelschenkel auf einen der Ocularfaden aufgestellt ist, denselben Schenkel mittels Präpariernadeln oder Kuhhaare dahin zu bringen, daß er seiner ganzen Länge nach zur scharfen Einstellung gelangt. Darnach wird die betreffende Ebene (zwei der Ebenen sind immer Krystallflächen, die dritte kann auch die abstrahierte Verbindungsebene der auf jenen Flächen angenommenen beiden Richtungen sein) um den eingestellten Winkelschenkel so lange geneigt, bis man den anderen Schenkel auch senkrecht zur Mikroskopaxe gestellt hat, wodurch die Ebene des Winkels die erforderliche Lage erhält.

Um diese mühsame und zeitraubende Justierungsarbeit zu vermeiden, hat sich Verf. einen Apparat construieren lassen, welcher im wesentlichen dem Cylinderschlittenkreuz des Justierkopfes des Reflexionsgoniometers gleich kommt, in welchen der Krystallträger mit Kugelgelenk und um die eigene Axe drehbar

1)  $\beta = 84\frac{1}{2}^{\circ} = 180^{\circ} - 95\frac{1}{2}^{\circ}$ . Tabellarische Übersicht der Mineralien von P. Groth, 1898, S. 60.



eingesetzt wird. Verf. scheint von den durch R. Fuess, Voigt und Hochgesang und anderen construierten Drehapparaten und Universaltsichen keine Kenntnis gehabt zu haben, worunter Klein's großer Universaldrehapparat den weitgehendsten Ansprüchen vollkommen entspricht und jedenfalls den durch das beschriebene Verfahren an einen Apparat gestellten Forderungen besser genügen wird als die vom Verf. angegebene Vorrichtung. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß der eine oder der andere Krystallograph sich des hier besprochenen Bestimmungsverfahrens unter Benutzung des Klein'schen Universalapparates bedient habe, da letzterer zu allerhand derartigen Anwendungen Anlaß gibt, welche so selbstverständlich sind, daß man manchmal unterläßt, etwas darüber mitzuteilen.

Ref.: V. Souza-Brandão.

**24. S. Calderon (in Madrid): Mitteilung über die Verwitterung und die molekularen Umwandlungen des Quarzes** (Asoc. Esp. p. el Progr. d. l. Cienc. Cong. de Zaragoza, Sitz. des 24. Oct. 1908).

Es wird eingangs auf die Löslichkeit der Kieselsäure unter der Einwirkung der gewöhnlichen Agentien der Verwitterung hingewiesen und dafür die Beobachtung St. Meunier's in der weißen Kreide von Meudon bei Paris, wonach dieses Gestein mit einer wässrigen Lösung von Kieselsäure durchtränkt ist, die sich mit schwacher Kalilauge ausziehen läßt, als Beleg herangezogen; auch der besondere quarzitartige Glanz der tertiären Sandsteine der Ardennen und der glänzende Überzug der vorgeschichtlichen Feuersteine, wodurch die Archeologen alte von neu daraus hergestellten (falschen) Gegenständen unterscheiden, sind Folgen einer oberflächlichen Verwitterung dieser aus Kieselsäure bestehenden Mineralien. Maßgebend ist dabei auch die lang andauernde Einwirkungszeit.

Verf. versucht dann die Lehre von der Auflösung und Weiterführung des Quarzes im Schoß der Erde in kurzen Zügen zu charakterisieren. Selbst reines Wasser löst Kieselsäure im Verhältnis von  $\frac{1}{10000}$ . Das Lösungsvermögen wird aber ganz gewaltig durch Sauerstoff, Kohlensäure, Alkalien und organische Säuren unterstützt, welche alle das in der Erdkruste circulierende Wasser aufgelöst mit sich führt. Regenwasser enthält auch schon kleine Mengen Schwefel- und Salpetersäure. Eine besonders intensive Wirkung wird den organischen Humussäuren zugeschrieben, welche letzteren die vom unterirdischen Wasser bewirkten Zersetzungen einleiten sollen, und nicht etwa die Kohlensäure, wie es meist angenommen wird. Belege hiervon bieten die (in Beziehung zu präexistierenden Organismen stehenden) Feuersteinknollen, die verkieselten Hölzer und andere Beziehungen zwischen der Kieselsäure und gewissen tierischen und pflanzlichen Rückständen; außerdem Beobachtungen von Fuller, Hayes, Newberry und Bolton über Corrosion des Quarzes durch organische resp. Nitrohumussäuren. Temperatur und Druck steigern das Auflösungsvermögen des Wassers für die Kieselsäure. Andererseits begünstigt die Zerteilung und Zermalmung der Gesteine (Einwirkung mechanischer Kräfte!) die Auflösung durch die Vermehrung der entblößten Oberfläche. Die Abwechselung von Trockenheit und Feuchte ist ebenfalls für die Abtragung fördernd, wie der Umstand zeigt, daß die beständig von Wasser bedeckten Gesteinsoberflächen nicht der Verwitterung anheimfallen.

Verf. gelangt somit zum Schluß, daß die verbreitetsten und wichtigsten Agentien der Zerstörung des Quarzes unter normalen Bedingungen die Feuchtigkeit, die Kohlensäure und einige organische Säuren sind.

Im dritten und letzten Paragraphen berührt Herr Calderon die hauptsächlichen Ergebnisse der langsamen Auflösung, Fortbringung, Präcipitation und Wiederauflösung des Quarzes. Das sind: 1) die Corrosions- und Auswitterungsvorgänge, wie Bildung von Prärosionsflächen, Entstehung einer glänzenden Verwitterungsrinde in Feuersteinen und Quarzitzeröllen, welche bis zur Bildung von Kascholong gehen kann und bei in Sammlungen aufbewahrten Stücken schon nach etwa 12 Jahren anfängt, sich zu zeigen; 2) die Imprägnationen und Ausfüllungen, wie die Mandelräume in Diabasen, Melaphyren und Basalten, die Hohlräume des Granites, die Durchtränkung von Trachyten und Andesiten mit Opal, die Bildung der Lydite und Menilite, die Quarz-Pseudomorphosen so vieler Mineralien und die kieseligen Versteinerungen zeigen. Zum Schluß wird die Regeneration der klastischen Quarzkörner des Sandsteines durch Absatz von Kieselsäure aus dem circulierenden Wasser erwähnt, und dadurch die Bildung des Quarzites erklärt. Eine große Zahl der in dieser Mitteilung angeführten und zum größten Teile schon früher von anderen Forschern beobachteten und bekannt gemachten Erscheinungen werden hier nicht wiedergegeben, um dieses Referat nicht unnötig auszudehnen.

Ref.: V. Souza-Brandão.

**25. S. Calderon (in Madrid): Mitteilung über die Entwicklung der Kieselsäuremineralien (Bol. R. Soc. esp. Hist. nat., November 1908).**

Diese Mitteilung bildet eine Art Ergänzung der vorhergehenden und behandelt die durch die eigene innere Energie vollbrachten molekularen Umsetzungen der Kieselsäure vom gelösten (colloiden) Zustand aus durch den mit Wasser durchtränkten gallertartigen, den festen colloiden (opalartigen) und den kryptokrystallinen Zustand hindurch, bis zum schließlichen hochkrystallinen Zustand. Hierbei wird der Opal auch als mögliches Endglied betrachtet, eine durch den amorphen Zustand gekennzeichnete Art, bei welcher die Entwicklung in manchen Fällen stehen bleibt. Das Wesentliche im Opal sei der amorphe Zustand, nicht die Hydratation, welche letztere sehr schwankend in ihrem Verhältnis zur wasserfreien Kieselsäure ist und beim langsamen Erhärten der Kieselgallerte mechanisch gebunden wird. Sich auf Fouqué und Michel Lévy's Minéralogie micrographique stützend, behauptet der Verf., daß zwischen der mit Wasser gesättigten gallertartigen Kieselsäure und einer ebenfalls colloidalen, aber wasserfreien Kieselsäure, welche die Hauptmasse des Mikrofelsits bildet, eine ganze Reihe von Übergängen existiert [?].

Die gelöste Kieselsäure concentriert sich nach und nach bis zur Gallerte und geht von diesem Zustand unmittelbar in Opal über. Der Opal setzt sich weiter in kryptokrystallinen Quarz um, den Verf. Quarzitin nennt [es sollte wohl Quarzin heißen!], darunter die Abarten mit faseriger Mikrostruktur, welche gewöhnlich Chalcodon genannt werden, zusammenfassend. Der Chalcodon ist nie ganz rein, enthält im Gegenteil etwas (wasserhaltigen) Opal und verliert deshalb 2 bis 3% Wasser beim Glühen. Der Silex (Feuerstein) besteht aus mit Opal getränktem, verdichtetem (faserigen) Quarzitin. Diese und andere Tatsachen, wie z. B. der Übergang von Holzopal in Holzchalcodon (xyloiden Chalcodon) ohne Mitwirkung von Druck zeigen, daß der amorphe Opal sich in kryptokrystalline Kieselsäure umsetzt und mit letzterer zusammen gemischte Zwischenglieder bilden kann.

Endlich wird der Übergang von faseriger mikrokrySTALLINER Kieselsäure in makrokrySTALLINEN Quarz besprochen. Der Quarz, welcher zahlreiche Gänge

ausfüllt, soll sehr unvollkommen krystallisiert sein und den Übergang zwischen dem eigentlichen Quarz und einem Zustand, welchen Verf. denjenigen undeutlicher Individualisierung nennt, darstellen. Gewisse faserige und nur an einem Endpunkt der Faser mit Krystallflächen versehene Amethysten sollen einer niedrigeren Entwicklungsstufe der Krystallisation angehören.

Belege für den Übergang im hochkrystallinen Quarz sind die wie glänzende Fleckchen aussehenden Ausblühungen auf den Bruchflächen von Feuersteinen und prähistorischen Werkzeugen, Quarzkrystalle im Opal der Geysirabsätze, gewisse Geoden, wo sich der Achat von Amethyst überzogen zeigt, gewisse Mandeln der Melaphyre, welche aus Chalcedon, Jaspis, Amethyst und Bergkrystall in aufeinander folgenden Zonen bestehen.

Des weiteren werden früher veröffentlichte Beobachtungen von Wallerant, Spezia und Munier-Chalmas angeführt und auf die Vorstellung hingewiesen, daß die zweiaxige Kieselsäure das ursprüngliche krystalline Element des Quarzes sei.

Den drei verschiedenen Phasen der Kieselsäure entsprechen auch verschiedene Stufen der Widerstandsfähigkeit gegen Umwandlung und Auflösung, welche beim Opal am schwächsten, beim Quarz am bedeutendsten ist. Die von H. Rose und Rammelsberg in Chalcedon und Achat nachgewiesenen, in sehr verschiedenem Grade angreifbaren Kieselsäuren deutet Verf. durch verschieden gestrichelte Individualisierung der letzteren.

Verf. vergleicht die Entwicklung der Kieselsäure vom amorphen bis zum hochkrystallinen Zustand mit der Entglasung einer hyalinen amorphen Substanz und behauptet, die Kieselsäure, die Silicate und der Schwefel sind es, welche uns die besten Beispiele von Krystalliten, d. h. eines Mittelstadiums zwischen Colloiden und Krystalloiden bieten.

Zum Schluß macht Herr Calderon darauf aufmerksam, daß seine Vorstellung von der Entwicklung der Kieselsäure allgemein auf die Mineralien ausgedehnt werden muß, da die Moleküle der Substanzen überall die Neigung besitzen in den Zustand der größtmöglichen Stabilität überzugehen. Allein bei den Kieselsäuremineralien ist dieser Proceß seiner Langsamkeit selbst und der Häufigkeit dieser Mineralien halber am auffallendsten.

Diese Vorstellung soll hier zum ersten Male vom Verf. formuliert worden sein, und ist von derjenigen Tschermak's gründlich verschieden, ja dieser geradezu entgegengesetzt (es wird Tschermak's Lehrbuch der Mineralogie in dessen italienischer Ausgabe, Firenze 1883, S. 277 citiert). [Ref. beschränkte sich in diesem Referat auf die Wiedergabe der Vorstellungen und Behauptungen des Verfs., stimmt aber damit in vielen Fällen nicht überein.]

Ref.: V. Souza-Brandão.

**26. S. Calderon (in Madrid): Über die Erkennung der Spaltungslinien und Linien gesetzmäßigen Contactes der Mineralien** (Bol. de la R. Soc. esp. de Hist. nat., Juni 1907).

Als ein neues Verfahren, um die Spuren (Risse) von Spaltungsflächen, Zusammensetzungsflächen von Zwillingen, Absonderungsflächen usw. auf der Oberfläche von Krystallen oder Mineralstücken sichtbar werden bzw. schärfer hervortreten zu lassen, schlägt Verf. die Tinction vor, welche übrigens auch bei der Untersuchung der Ätzfiguren und der Structur behilflich sein dürfte.



Am zweckmäßigsten schleift und poliert man eine ebene Fläche am Mineral und trägt den Farbstoff wiederholt auf dieselbe, indem man jedesmal sofort die tingierende Flüssigkeit wegwäscht. Um die unnötige und sogar im allgemeinen für den Zweck schädliche Imbibition zu vermeiden, tut man gut, zuerst eine Schicht heißer Gelatine auf die Mineralfläche auszubreiten und gleich darauf mit Preußischblau zu tingieren; dadurch bleiben schließlich die Streifen und andere Intersticien allein markiert. Dunkelgefärbte Mineralien sollten mit weißem Farbstoff tingiert werden. . . . . Ref.: V. Souza-Brandão.

**27. L. F. Navarro** (in Madrid): **Mineralogische Mitteilungen** (Bol. de la R. Soc. esp. de Hist. nat., Juni 1908).

**Chlorophyllit.** Zu Colmenar Viejo im Guadarrama-Gebirge bildete das Mineral in einem aus weißem Orthoklas, Biotit und wenig Quarz bestehenden Granit pyramidale, denjenigen des Gigantoliths ähnliche, weißglänzende, höchstens einige Centimeter lange Krystalle mit vollkommener basaler Spaltbarkeit [wohl Absonderung]. Neu für Spanien.

**Pyrit in Serpentin.** Bei der Eisenbahnstation Torrelodones, in einem Granitgang, welcher von großen Massen eines grünen, weichen und stark fettig anzufühlenden Serpentin durchsetzt wird, finden sich ebenso im Serpentin wie im Granit unzählig viele kubische Pyritkrystalle von bis zu 4 cm Kantenlänge, welche durch eine ausgeprägt weiße eher für Arsenkies sprechende Farbe ausgezeichnet sind. Wenn isoliert, sind diese Krystalle sehr vollkommen ausgebildet.

**Nakrit.** An der Straße von Colmenar Viejo nach dem Escorial, auf der Oberfläche kleiner Quarzadern, welche einen Mikrogranitgang durchsetzen. Schon früher in diesem (Guadarrama-)Gebirge, unweit La Cabrera, gefunden.

**Chalkolith.** Im Dorf Hoyo de Manzanares, das einen neuen Fundort für dieses Uranmineral bildet.

**Tremolit.** In Villa del Prado bei Madrid, im krystallinen Kalkstein. Bildet einen aus weißen, seidenglänzenden, undulierten Fasern bestehenden, wenig dicken Überzug auf dem Kalkstein.

Ref.: V. Souza-Brandão.

**28. S. Calderon** (in Madrid): **Neuer Fundort von Brucit in Catalonien** (Ebenda, November 1909).

In der Umgebung von Sant Sadurn de Noya, Provinz Barcelona, ist neulich Brucit aufgefunden worden. Er ist weiß, perlmutterglänzend auf dem Bruche, weich und biegsam, und kommt als höchstens millimeterdicke, schalig zusammengesetzte Krusten auf Thon vor. Er bedeckt ausgedehnte Flächen und scheint chemisch sehr rein zu sein, was sehr bemerkenswert ist, da der Brucit in größeren Massen meistens stark verunreinigt vorkommt. Herr Faura, der dieses Mineral gesammelt hat, teilt mit, daß es anfangs bläulich ist, nach dem Trocknen aber weiß mit rötlichen Nüancen wird. In der Akademie der Wissenschaften zu Barcelona existierte schon eine aus Balaguer stammende Stufe, welche mit dem nun beschriebenen Vorkommen identisch ist.

Ref.: V. Souza-Brandão.



**29. C. Arévalo** (in Salamanca): **Über eine bemerkenswerte Combination an Pyritkrystallen von Caravaca, Murcia** (Bol. de la R. Soc. esp. de Hist. nat., Februar 1911).

Unter 1 cm Durchm. betragende Pyritkrystalle von Piscalejo, NO von Caravaca (worunter einer besonders schön ausgebildet ist), zeigen die Combination des Diploëders  $Y\{10.6.1\}$  mit sehr untergeordnetem  $e\{210\}$ , was sie auf den ersten Blick für einfache Pentagondodekaëder halten läßt (der Winkel von  $Y$  mit dem Würfel an der langen Mittelkante der Form beträgt  $85^{\circ}6'$ , also fast  $90^{\circ}$ , wie beim tautozonalen Pentagondodekaëder  $\{530\}$ ). Die Form  $e\{210\}$  ist glatt, aber  $Y$  ist parallel der Combinationskante mit jener gestreift, der gewöhnlicheren Erscheinung entgegen, daß das Pentagondodekaëder nach seiner Combinationskante mit dem tautozonalen Diploëder gestreift ist. Durch den Übergang von  $Y$  in das Pentagondodekaëder  $\{530\}$  geht diese Streifung in die der Würfelkante parallele, übliche über, wie aus der Tautozonalität der Pentagondodekaëder mit dem Würfel folgt.

Ref.: V. Souza-Brandão.

**30. W. Wahl** (in Helsingfors): **Analogien zwischen Gliedern der Pyroxen- und der Feldspatgruppe und über die Perthitstructuren** (Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societeten's Förh. 1907—1908, Helsingfors 1908, 50, Nr. 2, 1—24).

In der Abhandlung des Verfs.<sup>1)</sup> über die Enstatitaugite war es noch nicht sicher gestellt, daß der Klioënstatit ganz wie der Enstatit zusammengesetzt sei; nachdem aber durch die synthetischen Arbeiten von Allen, Wright und Clement<sup>2)</sup> bewiesen wurde, daß dies der Fall ist, zeigt es sich, daß das Verhältnis zwischen diesen beiden Verbindungen eine große Analogie mit demjenigen zwischen Orthoklas und Mikroklin darbietet, welche Analogie dadurch erhöht wird, daß in beiden Gruppen es eine lange Reihe von Mineralien gibt, die sich an das weniger symmetrische Glied anschließt, nämlich die Diopsid-Augitreihe bezw. die Plagioklase; in einem Schema werden die physikalischen Eigenschaften der vier Mineralien aufgeführt. Der Verf. geht danach zu einer allgemeinen Betrachtung der sogenannten »Polysymmetrie« über; nachdem die von Groth<sup>3)</sup> angeführten künstlichen Substanzen sich in neuerer Zeit als polymorph erwiesen haben, und dasselbe auch mit Enstatit und Klioënstatit der Fall ist, bleibt der Feldspat allein übrig, bei dem es noch nicht möglich gewesen ist, eine Entscheidung zu bringen. Zwischen den Pyroxenen und den Felspäten findet sich noch eine sehr hervortretende Analogie, indem innerhalb beider Gruppen ein Übergangsglied zwischen den zwei Hauptabteilungen existiert; es sind dies in der Feldspatgruppe die Kalinatronfeldspäte und in der Pyroxengruppe die Enstatitaugite. Den mikroskopisch inhomogenen Kalinatronfeldspäten (den Perthiten) entsprechen die regelmäßigen Verwachsungen zwischen rhombischem und monoklinem Pyroxen, die man auch Pyroxenperthite (Mikro- oder Kryptoperthite) nennen könnte. Diese Perthitstructur kann ganz wie bei den entsprechenden Feldspäten, entweder primär oder secundär sein, und das letzte ist wahrscheinlich der Fall, wenn die eine Komponente von Diallag gebildet wird. Den homogenen Kalinatronfeldspäten entsprechen die homogenen, vom Verf. früher beschriebenen Enstatitaugite.

Ref.: O. B. Böggild.

1) Ref. diese Zeitschr. 47, 473.

2) Amer. Journ. Sc. 1905, 22, 385. Ref. diese Zeitschr. 44, 537.

3) Einleitung in die Chem. Kryst. 1904, 7.

**31. Max Sergelius** (in Helsingfors): **Über Chrysoberyll und Korund im Granit von Helsingfors** (Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förh. 1907—1908, Helsingfors 1908, 50, Nr. 9 (4—11)).

Die Mineralien finden sich in pegmatitischen und aplitischen Granitgängen in der Stadt Helsingfors. Der Chrysoberyll tritt in einfachen Krystallen und in Zwillingen auf; die ersten sind selten, von den Flächen {420}, {041}, {410}, {444} und {400} begrenzt; am häufigsten kommen polysynthetische Krystalle, entweder Contactzwillinge oder Sechslinge vor; Zwillingsebene ist {034}. Die Zwillinge sind von {400}, {040}, {044}, {440}, {420}, {444}, {424} und {034}, die Sechslinge entweder nur von {400} und {444}, oder auch zugleich von {044} und {040} begrenzt. Die Krystalle haben bis 3 cm Durchmesser; die Farbe ist gelbgrün bis grasgrün. Die Substanz ist kantendurchscheinend, das spec. Gewicht 3,68. Pleochroismus:  $\alpha$  farblos, schwach grünlich,  $\beta$  farblos,  $\gamma$  hell gelbgrün. In Cassiaöl wurde bestimmt:  $2H_{Na} = 94^{\circ} 4' 43''$ , woraus:  $2V_{Na} = 80^{\circ} 56' 50''$ .

Die Korundkrystalle haben bis 3 cm Durchmesser und sind von {0004}, entweder zusammen mit {4420} oder mit  $\varphi\{23\bar{5}1\}$  oder mit beiden, begrenzt; bisweilen kommt auch  $\psi\{26\bar{8}7\}$  vor; diese beiden Skalenoëder sind für das Mineral neu und durch folgende Messungen bestimmt:

	Gemessen:	Berechnet <sup>1)</sup> :
(0004) : (3521) =	98° 9' 46"	98° 47' 35"
(5321) : (2354)	72 50	72 48 42
(5321) : (3524)	49 0	46 48 40
(8627) : (6827)	23 4	23 44 46
(8627) : (4420)	34 44	34 47 4

Die Flächen sind uneben und gestreift; die Streifung geht meistens parallel der Spur des Grundrhomboëders (Zwillingstreifung). Ein einzelner Krystall hatte einen ausgeprägten zonaren Bau. Die Farbe ist grau bis graugelb; das Mineral ist nur wenig durchsichtig; das spec. Gewicht ist 3,92. In basischen Schliffrn sieht man zahlreiche Lamellen, die abwechselnd einaxig oder schwach zweiaxig sind; das letztere beruht darauf, daß doppeltbrechende, in Zwillingstellung befindliche Partien sich keilförmig innerhalb der normal orientierten, einaxigen Partien einschieben. Man muß also annehmen, daß der Korund wirklich einaxig und trigonal ist.

Ref.: O. B. Böggild.

**32. El. Apor** (in Budapest): **Über ungarische Aluminiumerze** (Vegyzeti Lapok 1908, 3, 48—50 ung.).

Die »Aluminiumerze« von Ungarn waren in den letzteren Jahren schon mehrmals Gegenstand einschlägiger Untersuchungen<sup>2)</sup>.

Die vom Verf. ausgeführten zehn Analysen der »Aluminiumerze« aus der Umgebung von Remecz (Comit. Bihar) bestätigen auch, daß diese Aluminiumerze eigentlich Mineralgemenge sind.

Die Analysenresultate sind folgende:

<sup>1)</sup> Nach  $a:c = 4:4,3630$ .

<sup>2)</sup> Földtani Közlöny 1903, 35, 248. Ref. diese Zeitschr. 1908, 44, 72. — Zeitschrift für prakt. Geologie 1908, 16, 353—362, 504—504, 504—506.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
$\text{SiO}_2$	4,60	4,80	7,70	9,88	4,44	6,69	5,52	4,57	2,84	5,67	6,64
$\text{Al}_2\text{O}_3$	58,85	58,38	61,05	56,35	58,94	58,70	54,25	55,85	55,91	54,87	57,34
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	24,76	22,04	17,20	23,08	22,83	10,23	24,00	25,75	28,09	33,77	23,07
$\text{TiO}_2$	2,80	3,45	2,50	2,90	2,75	3,40	2,45	2,75	3,45	3,15	2,90
$\text{CaO}$	—	Spuren	1,04	2,74	0,84	0,80	1,82	0,20	0,10	0,27	0,78
$\text{H}_2\text{O}$	10,52	11,43	11,08	5,85	10,45	11,80	13,00	12,20	10,42	12,34	10,94
	104,53	100,10	100,57	100,80	100,25	100,33	104,13	104,32	100,51	100,07	100,58

Die Localitäten, woher die einzelnen Proben stammen, sind folgende:

I. Fáté Arsz Stollen,	II. Izvor Bach links,
III. Pobráz,	IV. Izvor Bach Ufer,
V. La Corni,	VI. Gipfel des Fáté Arsz,
VII. Izvor Bach links,	VIII. Izvor Bach rechts,
IX. Izvor Bach rechts,	X. Izvor Bach rechts,
XI. durchschnittliche Zusammensetzung aus den zehn Analysen.	

Ref.: K. Zimányi.

**33. V. Illés** (in Budapest): Beiträge zur Geologie des Gebietes zwischen dem Kis-Sajó- und dem Balog-Bache im Comitate Gömör (Jahresber. der königl. ungar. geolog. Anstalt für 1906, 235—246. Budapest 1908).\*

In diesem geologischen Aufnahmeberichte werden auf S. 237—240 einige Mineralvorkommen erwähnt.

Der Magnesit kommt im Comitate Gömör an mehreren Stellen vor<sup>1)</sup>; bis jetzt sind nur zwei Magnesitbrüche in Betrieb, der eine bei Burda, der andere bei Rattkószabadi. Der Magnesit kommt innerhalb der carbonischen Thonschiefer im eingelagerten Kalkstein in Stöcken in Gesellschaft des Kalksteines und Dolomits vor; die Menge und Verteilung dieser letzteren beeinflusst die Verwendbarkeit des Magnesits. Magnesit wird tagbaumäßig gewonnen und nach Sortierung mittels Drahtseilbahn in die Fabrik befördert. Bei Burda findet man in den Spaltenräumen des Magnesits aus verfilzten Tremolithnadelchen und winzigen Magnesitromboëdern bestehende zähe Massen (Bergleder, Bergkork); so auch in den Graphitschiefern Graphit, welcher jedoch unrein und nicht abbauwürdig ist.

In der Umgebung von Borosznok kommt an mehreren Stellen in den Werfener Schichten eingelagert Hämatit und Siderit vor, dieser letztere auch am rechten Ufer des Derenek-Baches zwischen Ispánmező und Ujvászár, und im Bánya-Tal westlich von Felfalu; jedoch sind auch diese Erzvorkommen unbedeutend.

Ref.: K. Zimányi.

**34. A. Gawalowski** (in ?): Malachit im Banat (Allgem. österr. Chemiker- und Techniker-Zeitung. Organ des »Vereins d. Bohrtechniker« 1908, 15, Nr. 6, 70).

Der traubig-nierenförmig, concentrisch-strahlige Malachit war in Quarz eingeschlossen. Die Bauschanalyse der Stufe ergab: 53% Quarz, 35% Malachit

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 1910, 47, 294—298 und H. Böckh, die geolog. Verhältnisse des Hradek, des Vashegy usw. im Jahrb. der königl. ungar. geolog. Anstalt 1905, 14, 3. Heft, 70—72.

und 12% Gangart; der Malachit enthält 20%  $CO_2$ , 68%  $CuO$  und 11% Einschlüsse. Das spec. Gewicht war 3,9. Der nähere Fundort ist nicht angeführt.

Ref.: K. Zimányi.

**35. F. M. Jaeger (in Amsterdam): Über den Einfluß, welchen Strahlung auf die elektrische Leitfähigkeit von Antimonit aus Japan (Shikoku) ausübt** (Kon. Akad. v. Wetensch., Amsterdam 24. May 1907, 809—814).

Bei seinen Versuchen, den elektrischen Widerstand für die krystallographischen Hauptrichtungen des Antimonits [Antimonit ist ein sehr schlechter Leiter; Widerstand eines Stäbchens von einigen Centimetern Länge,  $500 \cdot 10^6$  bis  $20000 \cdot 10^6$  Ohm] zu messen, entdeckte Jaeger, daß der Widerstand des Antimonits stark abnimmt, wenn Lichtstrahlen ihn treffen (also ähnlich wie Selen). Es läßt sich zeigen, daß es nicht eine Wärmewirkung ist, welche diesen Effect hervorbringt, sondern eine Wirkung der Lichtstrahlung. Temperaturerhöhung für sich allein vergrößert den Widerstand. Die verschiedenen Lichtarten verkleinern den Widerstand nicht in gleichem Maße: Weißes Licht vergrößerte die Leitfähigkeit bei einem bestimmten Versuche um 200%, rotes Licht um 194%, gelbes Licht um 153%, grünes Licht um 116%, blaues Licht um 176%; grünes Licht wirkt also am wenigsten. Es wird noch auf die Tatsache hingewiesen, welche Müller (N. Jahrb. f. Mineralog. usw. 17, 187—251) am Antimonit gefunden hat, daß die Brechungsindices für die grünen Strahlen ihre größten Werte erreichen und daß die Doppelbrechung für diese Strahlen ihren größten Betrag erreicht.

Ref.: K. Stöckl.

**36. G. Quincke (in Heidelberg): Die Schaumstructur des Schwefels und deren Einfluß auf Doppelbrechung, Dichroismus, elektrische Eigenschaften und Krystallbildung** (Ann. d. Phys. 1908, (4) 26, 625—711 (§ 187—206)).

Diese sehr umfangreiche Arbeit ist die Fortsetzung von folgenden früheren Untersuchungen, welche ebenso, wie die vorliegende, eine große Menge höchst interessanter Details der Molekularphysik enthalten, die sich allerdings nicht in einem gedrängten Referate zusammenfassen lassen:

Vorliegende Arbeit ist die Fortsetzung der ausgedehnten Untersuchungen, welche publiciert sind in:

Ann. d. Phys. 1902, (4) 7, 57—96.

Über die Klärung trüber Lösungen. § 1—24.

Ann. d. Phys. 1902, (4) 7, 634—682, 704—744.

Über unsichtbare Flüssigkeitsschichten und die Oberflächenspannung flüssiger Niederschläge bei Niederschlagsmembranen, Zellen, Colloiden und Gallerten. § 22—34, § 35—43.

Ann. d. Phys. 1902, (4) 9, 1—43 (Ausz. diese Zeitschr. 39, 426).

Die Oberflächenspannung an der Grenze von Alkohol mit wässerigen Salzlösungen. Bildung von Zellen, Sphärokrystallen und Krystallen. § 44—60.

Ann. d. Phys. 1902, (4) 9, 793—836, 969—1045.

Die Oberflächenspannung an der Grenze wässriger Colloidlösungen von verschiedener Concentration. § 64—72, § 73—83.

Ann. d. Phys. 1903, (4) 10, 478—524, 673—703.

Die Oberflächenspannung an der Grenze wässriger Colloidlösungen von verschiedener Concentration. Organische Colloide. § 84—93, § 94—96.

Ann. d. Phys. 1908, (4) 11, 54—95.

Oberflächenspannung und Zellenbildung bei Leimtannatlösungen. § 97—106.



Ann. d. Phys. 1903, (4) **11**, 449—488.

Niederschlagmembranen und Zellen in Gallerten oder Lösungen von Leim, Eiweiß und Stärke. § 107—119.

Ann. d. Phys. 1903, (4) **11**, 1100—1120.

Die Bedeutung der Oberflächenspannung für die Photographie mit Bromsilbergelatine und eine neue Wirkung des Lichtes. § 120—127.

Ann. d. Phys. 1904, (4) **13**, 65—100, 217—238.

Bildung von Schaumwänden, Beugungsgittern und Perlmutterfarben durch Belichtung von Leimchromat, Kieselsäure, Eiweiß usw. § 128—137, § 138—145.

Ann. d. Phys. 1904, (4) **14**, 849—886; **15**, 1—54.

Doppelbrechung der Gallerte beim Aufquellen und Schrumpfen. § 146—158, § 159—169.

Ann. d. Phys. 1905, (4) **18**, 1—80.

Über Eisbildung und Gletscherkorn. § 170—186.

Sphärokrystalle nennt der Verf. die runden Gebilde, welche zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen ein schwarzes Kreuz zeigen, parallel den Hauptschnitten derselben im Azimut  $0^0$  und  $90^0$ .

Es werden unterschieden: 1) Sphärokrystalle I. Klasse. Eine Reihe ähnlicher Krystallnadeln liegt radial angeordnet. »Haben die Sphärokrystalle den optischen Hauptschnitt parallel dem Radius, so zeigen sie zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen ein aufrechtes dunkles Kreuz. Die Sphärokrystalle sind positiv oder negativ, wenn das parallel dem Radius polarisierte Licht die größere oder kleinere Fortpflanzungsgeschwindigkeit in den Krystallnadeln hat. Dann zeigen die ungeraden oder geraden Quadranten mit einer gleichzeitig eingeschalteten Gypsplatte von  $\lambda$  Additionsfarbe, die geraden oder ungeraden Quadranten Subtractionsfarbe. Mit einer gleichzeitig eingeschalteten Gypsplatte kann man also an der verschiedenen Farbenänderung der ungeraden und geraden Quadranten negative und positive Sphärokrystalle, d. h. Sphärokrystalle mit optisch negativen und positiven Krystallnadeln unterscheiden. Bei monoklinen radial angeordneten Krystallen kann der optische Hauptschnitt gegen den Radius geneigt sein und einen Sphärokrystall bilden, der mit gekreuzten Nicol'schen Prismen ein liegendes dunkles Kreuz zeigt.

2) Sphärokrystalle II. Klasse entstehen aus einfach brechenden Kugeln oder Linsen bei radialer Dehnung oder Compression; sie bestehen aus radial angeordneten Blasen. Die Kugeln können durch äußerliche Erwärmung oder Quellung in Wasser in radialer Richtung gedehnt oder durch äußerliche Abkühlung oder Schrumpfung radial comprimiert werden. Sie zeigen zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen mit einer gleichzeitig eingeschalteten Gypsplatte von  $\lambda$  in den ungeraden und geraden Quadranten verschiedene Färbung, wie ein positiver oder negativer Sphärokrystall I. Klasse mit positiven oder negativen Krystallnadeln.

3) Sphärokrystalle III. Klasse werden die Sphärokrystalle II. Klasse mit indifferenten oder neutralen Doppelbrechung genannt; d. h. liegen radiale Fasern mit positiver und negativer Dilatation oder entgegengesetzter Doppelbrechung neben- und übereinander, so zeigen die Sphärokrystalle zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen noch ein dunkles Kreuz, aber nicht verschieden gefärbte Quadranten mit einer gleichzeitig eingeschalteten Gypsplatte.«

Es werden vier allotrope Modificationen des Schwefels angenommen:  $S_\gamma$ ,  $S_\delta$ ,  $S_\beta$ ,  $S_\alpha$ , welche bei etwa  $448^0$ — $300^0$ ,  $300^0$ — $160^0$ ,  $160^0$ — $96^0$ ,  $96^0$ — $0^0$

stabil sind. Flüssiger Schwefel in gewöhnlichem und in überschmolzenem (unterkühltem) Zustande wird als eine Mischung oder Legierung von drei oder mehr allotropen Modificationen des Schwefels:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  . . .  $\gamma$ -Schwefel angenommen; diese Mischung soll bei derselben Temperatur verschiedene Mengen jeder Schwefelart enthalten können, die mit Höhe, Dauer und Wiederholung der Erwärmung, sowie der Abkühlungsgeschwindigkeit und Überkältungsdauer wechseln. Die allotropen Modificationen der Zwischenglieder  $\beta$ ,  $\delta$  . . . -Schwefel können (nach Quincke) chemische Verbindungen der Endglieder von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Schwefel sein. Quincke zeigt in dieser langen Untersuchung, wie geschmolzener Schwefel beim Abkühlen, Erstarren, Schmelzen viele ähnliche Erscheinungen zeigt wie Wasser und Eis (Ann. d. Phys. 1905, (4) 18, 1—88).

Quincke faßt seine Resultate in 25 Nummern zusammen (S. 704—711); von diesen Sätzen dürften folgende kristallographisches Interesse haben:

Die Oberflächenspannung des geschmolzenen Schwefels an der Grenze mit Luft beträgt etwa:

bei 120° bis 160°	6 bis 5,5 mg/mm
250°	12 „
448°	4,5 „

Wird ein Tropfen von leichtflüssigem Schwefel von 120° unter dem Mikroskop betrachtet, so sieht man Spinnennetze oder Sterne von 5,2 mm Durchmesser mit 20 bis 80 radialen Sektoren . . . Die Sektoren sind doppelbrechend, haben den Hauptschnitt parallel dem Radius und bilden einen Sphärokrystall III. Klasse mit indifferenter Doppelbrechung. Zwischen gekreuzten Nicols zeigt ein Stern ein aufrechtes dunkles Kreuz und mit gleichzeitig eingeschalteter Gypsplatte oder Quarzkeilen (Babinet'schem Compensator) keine Polarisationsfarben. Bei dickeren Schichten zeigen die Sphärokrystalle Spinnennetze mit braunen radialen Linien und concentrischen Kreisen, oder Sphärokrystalle III. Klasse, welche zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen kein schwarzes Kreuz oder ein aufrechtes schwarzes Kreuz und indifferente Doppelbrechung zeigen. Daneben liegen positive Sphärokrystalle II. Klasse von 2,4 mm Durchmesser mit 120 bis 160 radialen Fächern. Als ein besonderes Beispiel führt Quincke einen prächtigen positiven Sphärokrystall mit drei dunklen Ringen von 0,3, 0,48, 0,66 mm Durchmesser an; die Durchmesser verhielten sich also nahezu wie  $\sqrt{4} : \sqrt{3} : \sqrt{5}$ . Die Sphärokrystalle III. Klasse verwandeln sich in eine Masse breitblättriger, gleich orientierter Krystalle von  $\alpha$ -Schwefel entweder freiwillig ohne Impfung oder bei Berührung mit einem Krystallsplitter von oktaëdrischem Schwefel. Läßt man Schwefel von 160° auf Quecksilber zu dünnen Lamellen sich ausbreiten und schnell erstarren, so erhält man Sphärokrystalle III. Klasse von 0,8 mm Durchmesser mit radialen Fasern von 0,01 mm Abstand; positive Sphärokrystalle II. Klasse von 2,4 mm Durchmesser mit 120 bis 160 außen breiter werdenden Fächern, oder von 1,5 mm Durchmesser mit radialen Fasern von 0,04 mm Breite, welche nach außen spitz zulaufen; endlich negative Sphärokrystalle II. Klasse von 0,36 mm.

Flache Linsen von überschmolzenem flüssigem Schwefel auf Glasflächen fließen bei Belichtung plötzlich zusammen und krystallisieren. Belichtung befördert die Oxydation und die Ausbreitung.

Die braune, kleberige, fadenziehende Flüssigkeit, welche der Schwefel in dem Temperaturabschnitt 160°—200° bildet, ist nicht homogen. Sie ist eine Gallerte mit sichtbaren oder unsichtbaren Schaumkammern und flüssigen, öartigen

Schaumwänden. Auch bei tieferen Temperaturen treten Schaumwände aus ölartiger Flüssigkeit  $A$  in einer heterogenen Flüssigkeit  $B$  auf.

Die geschlossenen Schaumkammern sind mit Schwefellösung  $B$  oder  $A$  gefüllt, und von Schwefellösung  $A$  oder  $B$  umgeben, können quellen oder schrumpfen. Ihre Wände aus sehr kleberiger Flüssigkeit werden dadurch gedehnt oder comprimiert. Die Wände der Röhren und Fasern sind dadurch vorübergehend positiv oder negativ doppelbrechend, mit optischer Axe parallel dem Röhrenradius oder der Faserrichtung. Die Doppelbrechung bleibt bestehen, wenn die Flüssigkeit in dilatiertem Zustande erstarrt. Röhren mit einfach oder doppelbrechenden Wänden entstehen am Boden der Flüssigkeitstropfen und wachsen über die Oberfläche hinaus. Oder der Tropfen verwandelt sich in eine Masse von geschlossenen Schaumkammern, welche an der Außenseite des Tropfens stärker aufquellen als im Innern. Der Inhalt der Schaumkammern kann später in einen Krystall von  $S_\beta$  oder  $S_\alpha$  übergehen, der in den verschiedenen Schaumkammern gleich oder verschieden orientiert ist, je nachdem bei der Krystallisation der neu entstehende Krystall die Wand der Nachbarkammern durchbohrt und deren Inhalt geimpft hat, oder durch eine Ölhaut von deren Inhalt getrennt geblieben ist.

Setzen sich in nebeneinander liegenden ähnlichen Schaumkammern, welche fächerförmig oder radial eine Kernblase umgeben, kleine Krystalle in ähnlicher Lage an der ölartigen Schaumwand fest, so entsteht in jeder Schaumkammer ein Krystall, der ähnlich zum Radius der Kernblase orientiert ist. Aus dem Sphärokrystall II. Klasse ist ein Sphärokrystall I. Klasse entstanden.

Liegen gequollene und geschrumpfte Fasern mit gedehnten und comprimierten Wänden aus ölartiger, sehr kleberiger Flüssigkeit neben- und übereinander um eine Krystallblase herum, so bilden sie einen Sphärokrystall III. Klasse.

Schwefelschichten und Sphärokrystalle mit feinen radialen Fasern (von der Dicke einer oder weniger Lichtwellen) können wie ein polarisierendes Gitter oder wie ein dichroitischer Krystall wirken. Sie zeigen normale oder anormale Absorption, indem sie das Licht schwächen, welches senkrecht oder parallel den Fasern polarisiert ist. Stellen mit normaler Absorption können sich plötzlich oder langsam umwandeln in Stellen mit anormaler Absorption. Ein Sphärokrystall III. Klasse, welcher bis zum Rande zwischen gekreuzten Nicols ein dunkles Kreuz zeigte, gab normale Absorption des polarisierten Lichtes nur bis zur Mitte. Die Absorption des polarisierten Lichtes durch Gitter aus Schwefelfasern ist ähnlich der Schwächung des polarisierten Lichtes durch Gitter aus leitenden oder isolierenden Stäben, dagegen verschieden von dem Dichroismus gefärbter doppelbrechender Substanzen. Quincke hat versucht, die normale und anormale Absorption des polarisierten Lichtes durch Resonanz von longitudinalen und transversalen Schwingungen der Faserhüllen (von geringerer Dicke als eine Lichtwelle) zu erklären.

25) Die sogenannte Krystallisationsgeschwindigkeit von Fäden aus überschmolzenem Schwefel — und allgemein aus übersättigten Flüssigkeiten — hängt von der Dicke und Kleberigkeit der sichtbaren und unsichtbaren ölartigen Scheidewände ab, welche die geschlossenen Schaumkammern im Inneren der Flüssigkeit begrenzen. Ein alter Krystall durchbohrt bei seiner Entstehung die ölartige Scheidewand und impft den noch flüssigen Inhalt der benachbarten Schaumkammer, und leitet darin die Bildung eines neuen gleich orientierten Krystalls ein.

Ref.: K. Stöckl.

37. F. Paschen (in Tübingen): Über die Dispersion des Steinsalzes und des Sylvins im Ultrarot (Ann. d. Phys. 1908, (4) 26, 420—438).

Die Messungen der Brechungsexponenten wurden für Steinsalz bis  $\lambda = 16\mu$ , für Sylvin bis  $\lambda = 17,7\mu$  ausgeführt. Die Untersuchung wurde nach Langley's Methode ausgeführt. Als Gitter diente bis etwa  $11\mu$  ein planes Reflexionsgitter von Rowland mit 40 Strichen pro mm; von  $11\mu$  an wurde ein selbstgefertigtes planes Reflexionsgitter aus Neusilber mit 40 Strichen pro mm benutzt.

	Höhe:	Breite:	Winkel:
Dimensionen des Steinsalzprismas	6 cm	7,5 cm	$50^{\circ} 1'$
» » Sylvinprismas	5 cm	4 cm	53 4

Die Resultate enthält folgende Tabelle:

$\lambda$ (in $\mu$ ):	$n$ für Steinsalz:	$n_{15}$ für Sylvin:
0,58 932	1,544 313	1,490 443
0,78 576	1,536 438	1,483 282
0,88 398	1,534 041	1,484 422
0,98 220	1,532 435	1,480 084
1,17 86	1,530 372	1,478 344
1,76 80	1,527 440	1,475 890
2,35 73	1,525 863	1,474 754
2,94 66	1,524 534	1,473 834
3,53 59	1,523 473	1,473 049
4,12 524	1,521 648	—
5,00 92	1,518 978	—
5,89 32	1,516 044	1,468 804
6,48 25	1,513 628	—
7,07 18	1,511 062	—
7,66 44	1,508 318	—
7,95 58	1,506 804	—
8,83 98	1,502 035	1,460 858
10,04 84	1,494 722	1,456 72
11,78 64	1,484 816	1,449 49
12,96 50	1,474 720	1,443 46
14,14 36	1,460 547	1,437 22
14,73 30	1,454 404	—
15,32 23	1,447 494	—
15,94 16	1,441 032	1,426 47
17,680	—	1,414 03

Die Resultate stellt Paschen durch eine siebenconstantige Ketteler-Helmholtz'sche Dispersionsgleichung dar. An diese Arbeit knüpft Rubens (Berlin), der mit seiner Reststrahlenmethode noch weiter als Paschen die Brechungsexponenten ins Ultrarote bestimmt hatte, einige Bemerkungen: Über die Dispersion von Steinsalz und Sylvin für lange Wellen. Ann. d. Phys. 1908, (4) 26, 645—624. Auf diese Bemerkungen erwidert F. Paschen: »Über die Dispersion des Steinsalzes und Sylvins im Ultrarot.« Ann. d. Phys. 1908, (4) 26, 1029—1030. Diese Artikel enthalten nichts, was kristallographisch wichtig wäre. Das Nämliche gilt für die Entgegnung von



Trowbridge: Bemerkung zu der Abhandlung des Herrn F. Paschen betreffs der Dispersion des Steinsalzes und Sylvins im Ultrarot. Ann. d. Phys. 1908, (4) 27, 234. Ref.: K. Stöckl.

**38. John Koch (in Upsala): Über die Wellenlängen der Reststrahlen von Gyps** (Ann. d. Phys. 1908, (4) 26, 974—984).

Das Licht einer Nernstlampe wurde dreimal an natürlichen Spaltflächen von Gyps, die plangeschliffen und hochpoliert waren, reflectiert, fiel dann auf ein Jamin-Interferentialrefractometer, dessen reflectierende Platten aus Steinsalz bestanden. Die Strahlung fiel dann auf eine Thermosäule. Als Durchschnittswert für die Wellenlänge der Reststrahlung ergab sich  $8,6787\mu$  (gegen  $8,69\mu$  bei Aschkinab). Weitere Versuche zeigen, daß dieses Reflexionsmaximum bei  $8,68\mu$  aus einer ziemlich breiten, jedoch einfach und symmetrisch gebauten Bande besteht.

Ref.: K. Stöckl.

**39. E. Mattenklodt (in ?): Dielektrische Untersuchungen an Glimmer** (Ebenda 27, 359—376).

Es wurde untersucht: 1) Dielektricitätsconstante des Glimmers; für diese Größe wurden Zahlen gefunden zwischen 7,4 und 7,7 (Bouty, Ann. de chim. et phys. 1894, (6) 21, 394, hatte größere Zahlen 7,98 und 8,43 gefunden, Starke dagegen kleinere 5,80, 5,84, 6,62 [Wiedem. Ann. 1897, 60, 629], ebenso Elsaß: 5,66 und 5,97 [Wiedem. Ann. 1891, 44, 654]). Es scheinen also Änderungen in der chemischen Zusammensetzung (z. B. des Wassergehaltes) von großem Einfluß zu sein.

2) Abhängigkeit der Dielektricitätsconstante des Glimmers von der Feldstärke. Eine solche Abhängigkeit ließ sich nicht nachweisen.

3) Abhängigkeit der Dielektricitätsconstante des Glimmers von der Temperatur. Auch hierfür ergab sich ein negatives Resultat; d. h. es konnte gezeigt werden, daß der Temperaturcoefficient jedenfalls kleiner sein muß als  $\pm 0,000\,0033$ , wenn überhaupt ein Einfluß der Temperatur auf die Dielektricitätsconstante vorhanden ist.

Ref.: K. Stöckl.

**40. W. Voigt (in Göttingen): Über singuläre Richtungen in pleochroitischen Krystallen** (Ebenda 1002—1022).

Für den Fall, daß die Absorption nur schwach ist, hatte der Verf. bereits früher die Eigenschaften der zweiaxigen absorbierenden Krystalle in der Umgebung der sogenannten optischen Axen untersucht. Darnach sind die sogenannten optischen Axen der zweiaxigen Krystalle nicht die einzigen Richtungen, in denen sich zwei Wellen mit gleichen Geschwindigkeiten fortpflanzen; die gleiche Eigenschaft besitzen ganze (ebene) Fächer von Richtungen, die ihre Mitten merklich je in einer optischen Axe haben und mit ihren Enden beiderseits ein wenig daraus abweichen. In den Richtungen dieser Fächer sind die Absorptionen für die beiden, ihnen parallel fortgepflanzten Wellen im allgemeinen verschieden; die Absorptionen werden einander aber gleich in den Grenzlinien jedes Fächers und bleiben einander dann merklich gleich in denjenigen Richtungen, die sich innerhalb derselben Ebene je an diejenigen des Fächers anschließen. Jene merkwürdigen Grenzlinien, in denen für beide Wellen sowohl Geschwindigkeiten

als Absorptionen gleich sind, wurden als die »Windungsaxen« des Krystalls bezeichnet.

In vorliegender Arbeit wurden diese Untersuchungen ausgedehnt auf den Fall, daß die Absorption beliebig groß ist. Bei den Berechnungen spielen eine besondere Rolle die beiden Tensortripel, welche den Krystall charakterisieren: die Polarisationstensoren (die Quadrate der Hauptgeschwindigkeiten) und die Absorptionsconstanten. Mit deren Hilfe lassen sich die gewünschten Richtungen und Richtungsfächer bzw. ihre Spuren auf einer Kugel vom Radius 1 construieren bzw. berechnen.

1) Es werden diejenigen Richtungen bestimmt, für welche der Brechungsexponent und der Absorptionscoëfficient für beide Wellen die nämlichen Werte haben. Es ergibt sich, daß in jedem pleochroitischen Krystall vier Richtungen (Windungsaxen) vorhanden sind, in denen sich zwei gleichsinnig rotierende, circular schwingende Wellen mit gleicher Geschwindigkeit und gleicher Absorption fortpflanzen.

2) Es werden diejenigen Richtungen bestimmt, für welche der Brechungsexponent oder der Absorptionscoëfficient für beide Wellen den nämlichen Wert hat. Die Aufsuchung dieser Richtungen ist sehr schwierig; der Verf. beschränkt sich der Hauptsache nach auf das rhombische System. Es werden diejenigen Richtungen ermittelt, längs deren folgende Functionen den gleichen Wert haben:

$$I. \quad \frac{1 - \kappa^2}{n^2(1 + \kappa^2)^2} \quad \text{oder} \quad \frac{2\kappa}{n^2(1 + \kappa^2)^2}.$$

Diese Functionen besitzen gleiche Werte für beide Wellen längs continuierlicher Fächer von Richtungen, die sich zwischen den Windungsaxen erstrecken. »Diese Fächer schließen sich zu Kegelflächen zusammen, die entweder zwei oder alle vier Windungsaxen enthalten; die durch letztere Richtungen begrenzten Teile schließen sich ohne Knick aneinander. Auf den zwei von derselben Windungsaxe ausgehenden Fächerteilen ist entweder überall die eine oder die andere der oben gegebenen Functionen für beide Wellen gleich.«

$$II. \quad \frac{n^2}{1 - \kappa^2} \quad \text{oder} \quad 2n^2\kappa; \quad III. \quad n \quad \text{oder} \quad n\kappa.$$

Für diese Functionen unter II. und III. konnte gezeigt werden, »daß sie je in Richtungsfächern, die sich zwischen den Windungsaxen erstrecken, für die beiden fortgepflanzten Wellen gleiche Werte annehmen, daß es also insbesondere (offene) Kegelflächen im Krystall gibt, längs deren Richtungen sich zwei Wellen mit gleichen Geschwindigkeiten oder aber mit gleichen Absorptionen fortpflanzen. Auch diese Kegelflächen schließen sich in den sie begrenzenden Windungsaxen ohne Knick aneinander«.

Ref.: K. Stöckl.

41. W. Voigt (in Göttingen): Ein optisches Paradoxon (Ann. d. Phys. 1908, (4) 27, 1023—1024).

Dieser kurze Hinweis schließt sich aufs engste an die vorhergehende Arbeit an. Der Inhalt läßt sich auszugsweise nicht zusammenfassen; das Wesentlichste möge deshalb im Wortlaute wiedergegeben sein. Als Resultat der obigen Theorie ergibt sich, »daß es in jedem pleochroitischen Krystall Richtungen (Windungsaxen) gibt, in denen sich zwei circular gleichsinnig rotierende Wellen

mit gleicher Geschwindigkeit und mit gleicher Absorption fortpflanzen.« Die einfache geometrische Anschauung zeigt nun, daß zwei solche Wellen jederzeit eine einzige mit den »Teilwellen gleichsinnig rotierende Welle liefern, deren Amplitude sich leicht aus den Teilamplituden und der Phasendifferenz der beiden Einzelwellen construieren läßt«. Die obige Aussage scheint also mit der anderen äquivalent zu sein, daß sich in jeder Windungsaxe nur eine circular schwingende Welle fortpflanzt.

Dieses Resultat würde eine sehr merkwürdige Folgerung ergeben. Wenn man nämlich an den Krystall normal zu einer Windungsaxe eine Fläche anschleife und normal eine circular schwingende Welle von einem Rotationssinn auffallen ließe, welcher demjenigen der Wirbelaxe entgegengesetzt ist, so müßte diese Welle in normaler Richtung total reflectiert werden.

»Aber die beiden circular schwingenden Wellen, die sich längs einer Wirbelaxe fortpflanzen, sind in dem pleochroitischen Krystall nur der Grenzfall zweier elliptischer Wellen, die in ähnlichen und gekreuzt liegenden Bahnen schwingen und verschiedene Geschwindigkeiten besitzen. Es bietet keine Schwierigkeit, das Problem der normalen Reflexion beliebig polarisierten Lichtes an einer Fläche zu lösen, deren Normale ein wenig gegen die Windungsaxe geneigt ist, und dann zu dem Grenzfall überzugehen, wo die reflectierende Fläche normal zur Windungsaxe ist. Ich habe die betreffende Rechnung vor längerer Zeit unter der Annahme schwacher Absorption durchgeführt (Gött. Nachr. 1902, Heft 5).«

»Man findet in diesem Falle, daß die beiden im Krystall fortgepflanzten circularen Wellen je eine unendliche Amplitude besitzen, aber zusammen jederzeit nur eine endliche circulare Schwingung liefern. Die Reflexion ergibt sich nicht als total, sondern als partiell.«

»Die geometrisch unmittelbar evidente Äquivalenz zweier gleichsinnig rotierenden, gleich schnell fortschreitenden und gleich stark absorbierten circularen Wellen mit einer einzigen ist somit nicht für alle Folgerungen zutreffend.

Mir schien dieses Paradoxon merkwürdig genug, um darauf aufmerksam zu machen.«

Ref.: K. Stöckl.

#### 42. F. Pockels (in Heidelberg): Bemerkungen zur Theorie der durch äußere Einwirkung erzeugten Doppelbrechung (Physik. Zeitschr. 1908, 9, 314—317).

Die Arbeit befaßt sich mit Havelock's Theorie, welche die Doppelbrechung lediglich durch anisotrope Anordnung der Moleküle zu erklären sucht; es wird geprüft, inwieweit die Daten, welche über künstliche Doppelbrechung und über die Veränderung der natürlichen Doppelbrechung durch Druck usw. vorliegen, mit obiger Theorie übereinstimmt. Die Havelock'sche Theorie ergibt für den ordentlichen Hauptbrechungsindex  $n_o$  und für den außerordentlichen  $n_e$  folgende Beziehungen, wenn ein ursprünglich optisch isotroper Körper durch eine geringe Deformation zu einem optisch einaxigen gemacht wird:

$$n_o = n + \frac{1}{15} \cdot \frac{(n^2 - 1)^2}{n} \cdot \varepsilon; \quad n_e = n - \frac{2}{15} \cdot \frac{(n^2 - 1)^2}{n} \cdot \varepsilon;$$

( $n$  = Brechungsindex des isotropen Körpers;  $1 + \varepsilon$  ist das Verhältnis der polaren zur äquatorialen Axe des deformierten Ellipsoids.) Diese Gleichungen enthalten folgende Sätze in sich:

1) Die Änderungen der beiden Brechungsindices bei einer Deformation, welche Rotationssymmetrie besitzt und die Dichte ungeändert läßt, erfolgen im entgegengesetzten Sinne und die des außerordentlichen Brechungsindex ist doppelt so groß wie die des ordentlichen.

2) Die Differenz  $n_o - n_e$  besitzt das Vorzeichen von  $\varepsilon$ .

3) Die Dispersion der Doppelbrechung, d. h. die Abhängigkeit der Differenz  $n_o - n_e$  von der Wellenlänge ist durch diejenige des Factors  $\frac{(n^2 - 1)^2}{n}$  bestimmt.

Pockel's bemerkt zu Satz 1): der erste Satz folgt nicht notwendig aus Havelock's Theorie, welche sich auf die Annahme isotroper Moleküle gründet, sondern er gilt für alle Fälle, wenn die Deformationen und die optischen Änderungen klein genug sind. Dies wird aus Neumann's Theorie abgeleitet.

Zu Satz 2) und 3): Während nach diesen Sätzen eine isotrope Substanz durch einseitige Dehnung negativ einaxig, durch einseitige Compression positiv einaxig werden sollte, ist in Wirklichkeit das umgekehrte Verhalten das normale. Eine Ausnahme wird nur an gewissen zähflüssigen und plastischen Substanzen und an schwerstem Flintglas beobachtet. Auch für die Doppelbrechung von Krystallen des regulären Systems, welche durch Compression oder Dilatation hervorgerufen wird, gilt die Gleichung (2) nicht. Nach (3) soll die absolute Stärke der durch einseitigen Druck oder Zug erzeugten Doppelbrechung einer und derselben isotropen Substanz immer mit abnehmender Wellenlänge wachsen, wenn die Substanz selbst normale Dispersion besitzt; denn

$$\frac{d}{d\lambda} \left( \frac{(n-1)^2}{n} \right) = (n^2 - 1) \left( 3 + \frac{1}{n^2} \right) \frac{dn}{d\lambda}.$$

Diese Relation ist zwar in den meisten Fällen erfüllt (Ausnahme Flintglas  $N_0 O 500$ ); dagegen ist die Beziehung, welche aus dieser Gleichung folgt, daß nämlich die relative Dispersion der Doppelbrechung das  $\frac{3n^2 + 1}{n^2 - 1}$ -fache der relativen Dispersion von  $n$  selbst sein müßte, keineswegs erfüllt.

Hauptresultat. Der Verf. schließt mit der Bemerkung, daß nach den bisher vorliegenden Beobachtungen auch die durch elastische Deformationen hervorgerufene Doppelbrechung, bzw. die durch solche verursachte Veränderung der natürlichen Doppelbrechung, nicht durch die bloße Änderung der Anordnung der Moleküle erklärt werden kann, daß vielmehr die Moleküle dabei auch innere, die Elektronenschwingungen beeinflussende Änderungen erfahren müssen.

Ref.: K. Stöckl.

**43. John A. Anderson** (Johns Hopkins Universität, Virginia): Über die Rotation eines Turmalinkrystalles durch geradlinig polarisiertes Licht (vorläufige Mitteilung) (Physik. Zeitschr. 1908, 9, 707).

Anordnung. Eine Turmalinplatte (1 qcm groß; 2,96 mm dick) ist an einem kurzen Kupferdraht, welcher ein Spiegelchen trägt, im Innern eines evakuierbaren Gefäßes so aufgehängt, daß sie sich um eine zu den beiden Flächen senkrechte Axe drehen kann. In der Richtung der optischen Axe läßt man einen Strahl geradlinig polarisierten Lichtes so auf die Platte einfallen, daß die Polarisationsebene mit der optischen Axe des Turmalins einen Winkel von  $\pm 45^\circ$  bildet.



**Resultat.** Auf den Turmalin wirkt dann ein Drehmoment, das seine optische Axe parallel zur Polarisationssebene des einfallenden Lichtes zu stellen sucht. Das System sucht sich also so zu stellen, daß ein möglichst großer Prozentsatz an Licht absorbiert wird.

Ref.: K. Stöckl.

**44. Jean Becquerel (in Paris): Einfluß von Temperaturänderungen auf die anomale Dispersion in Krystallen** (Physik. Zeitschr. 1908, 9, 94—100).

Bei starker Temperaturniedrigung werden die Absorptionsbanden der Krystalle seltener Erden verschoben; ihre Breite ändert sich proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur; der Betrag der absorbierten Energie wird größer. Durch Ausmessung der photographierten Spectra des Tysonits mit dem Ocularmikrometer werden die Änderungen des Brechungsindex in der Nähe der Absorptionsbanden bestimmt. Diese Änderungen werden im allgemeinen beträchtlich größer, wenn man die Temperatur bis auf  $-188^{\circ}$  erniedrigt. Aus diesem Resultat wird auf Grund der Dispersionstheorie gefolgert, daß die Dielektricitätscoefficienten nicht constant bleiben, wenn die Temperatur sich ändert und zwar erreichen sie den doppelten und dreifachen Wert, wenn die Temperatur von etwa  $+20^{\circ}$  auf  $-188^{\circ}$  fällt. Die Zunahme der absorbierten Energie und das Auftreten neuer Banden beim Eintauchen der Krystalle in flüssige Luft wird mit der Zunahme der Anzahl der in einem und demselben Augenblicke schwingenden Elektronen erklärt.

Ref.: K. Stöckl.

**45. Eugen Meyer (in Zürich): Untersuchungen über Härteprüfung und Härte** (Ebenda 66—74).

(Auszug aus einer ausführlichen Arbeit in der Zeitschrift des Ver. deutsch. Ingenieure.) Die Arbeit hat mehr technisches als mineralogisches Interesse. Es handelt sich um den Vergleich der Brinell'schen Kugeldruckprobe zur Härtebestimmung a) mit dem Cylinderdruckverfahren von Föppl und Schwerd, b) mit der Martens'schen Ritzhärteprüfung, c) mit dem Kugeldruckverfahren. Die durch das Kugeldruckverfahren bestimmten Härteeigenschaften eines Stoffes können nicht durch eine einzige Zahl ausgedrückt werden, sondern nur durch eine Härtecurve, welche die Abhängigkeit der Härtezahls von der Belastung und dem Durchmesser der verwendeten Kugeln darstellt.

Ref.: K. Stöckl.

**46. E. Sommerfeldt (in Tübingen): Über die Untersuchung flüssiger Krystalle im convergenten polarisierten Licht** (Ebenda 234—235).

Zur Darstellung der Axenbilder im Falle flüssiger Krystalle bei Zimmertemperatur im convergenten polarisierten Lichte eignet sich besonders

- |                       |              |
|-----------------------|--------------|
| a) Ammonium oleinicum | } von Merck. |
| b) Kalium             |              |

Das Ammoniumsalz zeigt meist vollkommene Einaxigkeit; bei Druck oder stärkerem Erwärmen treten Axenbilder auf wie bei zweiaxigen,  $\perp$  zur spitzen Mittellinie durchschnittenen Krystallen.

Beimischung von Kalium oleinicum zu Ammonium oleinicum vergrößert die Stärke der Doppelbrechung.

Ref.: K. Stöckl.

**47. W. Voigt (in Göttingen): Bemerkungen zu neueren magneto-optischen Beobachtungen** (Physik. Zeitschr. 1908, 9, 120—124).

Die Arbeit zerfällt in zwei Teile:

### I. Die transversale magnetische Doppelbrechung.

»Cotton und Mouton hatten 1907 gefunden, daß die Flüssigkeiten der aromatischen Reihe im Magnetfelde bei Beobachtung normal zu der Richtung der Kraftlinien eine schwache Doppelbrechung zeigen. Die beobachtete Doppelbrechung ist positiv, d. h. die Flüssigkeit verhält sich wie ein einaxiger positiver Krystall, dessen optische Axe in die Richtung der Kraftlinien fällt. Nitrobenzol zeigt die Wirkung besonders stark.« — Bei Schwefelkohlenstoff ist die Doppelbrechung etwa  $\frac{1}{6}$  von der des Nitrobenzols, der Sinn ist der entgegengesetzte.

Die Größe der Doppelbrechung wächst in allen Fällen merklich im Verhältnis des Quadrates der magnetischen Feldstärke.

1) Während nun Cotton und Mouton die von ihnen entdeckte Erscheinung als eine völlig neue bezeichneten, erinnert hier Voigt daran a) daß er die Notwendigkeit der transversalen Doppelbrechung aus seiner Theorie zur Erklärung des inversen Zeeman-Effectes schon vor Cotton's und Mouton's Entdeckung abgeleitet hatte; b) daß er die transversale Doppelbrechung bei Natriumdampf mit voller Sicherheit schon von Cotton und Mouton nachgewiesen hatte (1906).

2) Voigt entwickelt aus seiner Theorie die allgemeinen Formeln für die transversale Doppelbrechung merklich durchsichtiger Körper und er zeigt, daß seine Theorie zur Erklärung der von Cotton und Mouton beobachteten Erscheinungen hinreicht. Aus seinen Formeln ergibt sich: A) die transversale Doppelbrechung wächst proportional mit dem Quadrate der Feldstärke; B) die Größe und der Sinn der transversalen Doppelbrechung läßt sich nicht aus dem Faraday-Effect vorhersagen. Dies wird besonders erläutert.

### II. Die Disymmetrien der normalen Zeeman'schen Triplets.

Aus Voigt's Theorie der magneto-optischen Effecte ergibt sich, daß die Zeeman'schen Triplets nicht streng symmetrisch sind, sondern, daß

1) die nach Rot hin verschobene Componente der mittleren Linie ein wenig näher liegen muß als die nach Violett verschobene,

2) die erstere zugleich ein wenig stärker sein muß als die letztere.

Für schwache Felder sind beide Disymmetrien relativ am merklichsten; bei stärkeren verschwinden sie. Dieser von der Theorie geforderte Effect wurde von Zeeman an einigen Linien des Eisenspectrums und bei einigen Linien des Quecksilberspectrums wirklich aufgefunden, von Gehrke und von Baeyer bei anderen Quecksilberlinien dagegen nicht.

Voigt sucht diesen Widerspruch theoretisch aufzuklären und an den bisherigen Beobachtungen die Resultate zu prüfen. Die wenigen vorliegenden Zahlen lassen erkennen, daß die Größenordnung der relativen Disymmetrie bei verschiedenen Spectrallinien sehr verschieden sein kann; daraus läßt sich auch erkennen, daß es der Theorie nicht widerspricht, wenn sich bei bestimmten Linien ein negatives Resultat ergab.

Zum Schlusse wendet er sich dem aus der Theorie folgenden Satze zu: Die absolute Disymmetrie der Zerlegung erscheint von der Feldstärke unabhängig. Zeeman's Messungen in einem inhomogenen Magnetfelde, das von

15 000—30 000 Gauß wuchs, bestätigten dieses Resultat nicht, sondern ergaben ein fast lineares Ansteigen mit wachsender Feldstärke. Diese Unstimmigkeit zwischen Theorie und Experiment erklärt Voigt folgendermaßen: Zeeman setzt voraus, daß in den verschiedenen Teilen des angewandten Geißlerrohres der Zustand des leuchtenden Dampfes überall der gleiche wäre. Nun wird aber der leuchtende Faden in den Capillaren normal zur Feldstärke an die Glaswand herangedrückt, wodurch die Stromdichte sich vergrößert und die Spectrallinien sich verbreitern. Die Zeeman'schen photographischen Aufnahmen zeigen bei den Außencomponenten des disymmetrischen Triplets unzweifelhaft eine erhebliche Abnahme der Breite von dem Orte größerer nach den Orten geringerer Feldstärke hin. Die Zusammenfassung aller Umstände ergeben vielmehr eine Bestätigung, nicht eine Widerlegung der Theorie. Ref.: K. Stöckl.

**48. W. Voigt (in Göttingen): Beobachtungen über natürliche und magnetische Drehung der Polarisationssebene in Krystallen von K. Honda (Physik. Zeitschr. 1908, 9, 585—590).**

1. Aus der Elektronentheorie wird abgeleitet, daß eine Verschiedenheit der magnetischen Drehungen in Richtung 2 ungleichwertiger optischer Axen möglich sein muß. Im besonderen ergibt sich:

a) ein rhombischer Krystall dreht längs beider Axen um den gleichen Betrag;

b) bei einem monoklinen Krystall, dessen optische Axen in der optischen Symmetrieebene liegen, wird die Polarisationssebene des Lichtes längs beider Axen um verschiedene Beträge gedreht, auch wenn bei gleicher äußerer die wirkende innere magnetische Feldstärke die gleiche Größe hat. Über die Abhängigkeit der inneren Feldstärke, unter der das Elektron schwingt, von der äußeren Feldstärke macht Voigt folgende Bemerkung: die einfachste Annahme wäre, daß die innere Feldstärke der äußeren proportional ist, gleichviel wie deren Richtung liegt. Die Beobachtungen von Kammerlingh Onnes und J. Becquerel, Leiden Comm., 1908, Nr. 103, 15, weisen aber darauf hin, daß die von außen ausgeübte magnetische Feldstärke, je nach ihrer Orientierung gegen das Molekül, in den Molekülen eines Krystalles ein verschieden starkes inneres Feld erregt.

2. Beobachtungen über natürliche Drehung. In folgender Tabelle sind die Wellenlängen  $\lambda$  in  $\mu\mu$  gegeben; die Drehungen sind auf die Schichtdicke von 4 cm reducirt.

#### I. Natürliche Drehungen.

2	Natriumchlorat.		Mittelwert:	Rechtsweinsäure:	Rohrzucker.	
	linksdrehend:	rechtsdrehend:			II. A	II. A'
430	+60° 14'	—59° 50'	60° 1'	—	+31° 13'	—113° 40'
454	+54 45	—54 27	54 36	—186° 53'	+26 40	— 97 33
486	+46 44	—47 2	46 53	—160 2	+22 53	— 79 56
511	+42 29	—42 34	42 30	—	+21 34	— 74 12
540	+37 59	—38 3	38 4	—129 11	+19 4	— 63 55
577	+33 13	—33 13	33 13	—	+17 22	— 56 2
590	+31 57	—31 27	31 42	—105 22	—	—
626	+28 13	—28 16	28 14	— 96 44	+15 2	— 47 50

3. Beobachtungen über magnetische Drehung. Folgende Tabelle enthält die magnetischen Drehungen, reduciert auf eine commutierte Feldstärke von  $H = 10000$ , also eine reelle Feldstärke von  $H = 20000$  und auf die Schichtdicke von 4 cm (im Text heißt es 4 mm).

#### II. Magnetische Drehungen.

$\lambda$	Natrium- chlorat:	Dolomit:	Apophyllit:	Apatit:	Rohrzucker.	
					II. A	II. A'
430	—	263'	—	347'	—	—
451	324'	244	359'	280	245'	258'
486	264	464	296	234	206	220
511	237	—	—	—	—	—
540	244	428	218	194	153	168
577	476	—	—	—	—	—
590	—	—	479	—	—	—
626	455	93	453	437	131	150

Der Verf. schließt mit den Worten: »Mir scheint durch diese Messungen das bemerkenswerte Resultat, daß Rohrzucker längs der beiden optischen Axen verschieden große magnetische Drehungen der Polarisationssebene ergibt, ziemlich sicher gestellt zu sein«.

Ref.: K. Stöckl.

49. Boris Weinberg (in St. Petersburg): Die Krystallisation des unterkühlten Wassers (Physik. Zeitschr. 1908, 9, 645—646).

In unterkühltes Wasser wird in einem eng ausgezogenen Rohr ein Stückchen Eis gebracht. Wenn die Krystallisation bis zur Spitze des Rohres fortgeschritten ist, dann beginnt sich an der Spitze ein Krystall von der Form eines sechsstrahligen Sternes zu bilden, welcher den charakteristischen Schneekrystallen sehr ähnlich ist. Die Menge der Verzweigungen und die Krystallisationsgeschwindigkeit ist um so größer, je niedriger die Temperatur des unterkühlten Wassers war. Die Entwicklung von solchen künstlichen Schneekrystallen kann leicht projiziert werden.

Ref.: K. Stöckl.

50. Edgar Meyer (in Zürich): Über Luminescenzercheinungen an blauem Flußspat (Verhandl. d. deutsch. phys. Ges. 1908, 10, 643—657).

Es gibt verschiedene Arten von Flußspat: von Wölsendorf (Oberpfalz), vom Säntis, Chlorophan von Nertschinsk, welche außerordentlich lange, ca.  $\frac{1}{2}$  Jahr und mehr, nach der Belichtung noch Licht, wenn auch nur außerordentlich schwach, aussenden. Dies wird durch photographische Methoden bewiesen. Auf den photographischen Platten zeigen sich helle und dunkle Streifungen; die letzteren rühren teils von eingesprengtem Quarz, teils von heller gefärbten Partien her; teils sind sie unbekannten Ursprungs. — Die Zusammensetzung des Fluoreszenzlichtes wurde untersucht, indem man den Krystall unter Zwischenschaltung verschiedener Filter auf die photographische Platte legte; es ergab sich, daß die ausgesandte Strahlung zum größten Teile im Ultraviolett liegt; im sichtbaren Teile reicht sie bis  $500 \mu\mu$ , bzw. je nach Art des Flußspats bis  $590 \mu\mu$ .

Einfluß der Erhitzung. Wird Wölsendorfer Fluorit belichtet und auf  $98^\circ$  erhitzt, so wirkt der Stein auf die photographische Platte nicht mehr; neue



Belichtung jedoch erregt wieder. Wurde der Stein auf  $230^{\circ}$  bis  $260^{\circ}$  erhitzt, so ist eine Erregung durch Tageslicht oder Bogenlicht überhaupt nicht mehr möglich, sondern nur durch die Quarzquecksilberbogenlampe oder durch Funken. Das ist auch der Fall, wenn der Stein auf helle Weißglut erhitzt worden war. Der photoelektrische Effect der verschiedenen und verschieden stark phosphorescierenden Proben ist ziemlich gleich.

Ref.: K. Stöckl.

**51. O. Lehmann** (in Karlsruhe): **Flüssige Krystalle, Myelinformen und Muskelkraft** (Verh. d. deutsch. phys. Ges. 1908, 10, 321—330).

Als Demonstrationsobject für flüssige Krystalle ist sehr geeignet Lecithin (esterartige Verbindung von Cholin und Glycerinphosphorsäure, die mit Stearin- und Palmitinsäure zu einem Glycerid verbunden ist); Lösungsmittel etwas verdünnter Alkohol. Die Erscheinungen sind ähnlich denen des Ammoniumoleates und der übrigen Oleate. Mit diesen können sie in allen Verhältnissen Mischkrystalle bilden. Bei erhöhtem Wasserzusatz bekommt man nur noch Kugeln mit schwarzem Kreuz zwischen gekreuzten Nicols; diese sind bereits Myelinformen. Auftreten von bacterienartigen Stäbchen und Schlangen, welche beim Erwärmen verschwinden und beim Abkühlen sich wieder zeigen, ähnlich wie beim Paraoxyzimmtsäureester. Die Myelinformen werden aufgefaßt als hohle, flüssige Krystalle, gefüllt mit einer isotropen Flüssigkeit. Die Natur dieser Formen und der scheinbar lebenden Krystalle werden durch die Wirkung der Gestaltungskraft im Verein mit der Oberflächenspannung erklärt. Im letzten Teile geht Lehmann von drei Untersuchungen Th. Engelmann's über die Muskelkraft (Berl. Akad. 1906, S. 694) aus, der fand, daß alle contractilen Formelemente positiv einaxig doppelbrechend sind. Lehmann discutiert, wie sich seine Vorstellungen über die Gestaltungskraft auf die Erklärung der einschlägigen physiologischen Fragen anwenden läßt.

Ref.: K. Stöckl.

**52. Th. Rotarski** (in ?): **Übersehene Angaben betreffs flüssiger Krystalle** (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1908, 41 (II), 1994—1998).

Es werden folgende flüssig-krystallinische Verbindungen beschrieben:

#### 1. Dianisyl-tetrylen ( $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{CH}:\text{CH.}$ )<sub>2</sub>.

1889 wiesen Fittig und Politis (Ann. d. Chem. 1889, 255, 307) darauf hin, daß dieser Stoff bei  $225^{\circ}$  zu einer trüben Flüssigkeit schmilzt, die bei  $235^{\circ}$ — $238^{\circ}$  klar wird. In Verfolgung dieser Notiz ergab sich, daß dieser Körper zu den flüssig-krystallinen gehört.

#### 2. Methoxy-Zimtsäure.

Die Anisotropie der flüssigen Phase bei Methoxy-Zimtsäure erwähnt als erster van Romburgh (Verh. koninklijke Akademie v. Wetensch. Amsterdam 26. Mai 1900). Schmelzpunkt  $170^{\circ}\text{C.}$ ; Klärungstemperatur  $185^{\circ}$ . »Eine ca. 10mal auf  $200^{\circ}$  erhitzte Methoxy-Zimtsäure scheidet beim Erstarren keine Gasblasen aus und schmilzt bei  $158^{\circ}$  zu einer klaren Flüssigkeit; wird sie jedoch von den bei vielfachen Schmelzungen sich bildenden Beimengungen befreit, so schmilzt sie wieder bei  $169^{\circ}$  und wird bei  $186^{\circ}$  klar, wobei beim Erstarren, — nicht beim Schmelzen — wieder eine reichliche Gasausscheidung stattfindet.«

## 3. Methylamidobenzal-phenylhydracin



schmilzt bei  $170^\circ$  zu einer trüben Flüssigkeit, die sich bei  $190^\circ$  klärt. Die entsprechende Äthylverbindung hat die Schmelztemperatur  $160^\circ$  und wird bei  $182^\circ$  klar.

4. Diäthyl-benzidin ( $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ )<sub>2</sub>

schmilzt bei  $115,5^\circ$  zu einer trüben, milchweißen Flüssigkeit, die bei  $120,5^\circ$  klar wird.

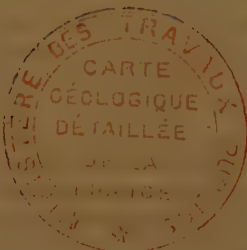
5. Bis-diphenylmethylol-Biphenyl [ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ ]<sub>2</sub>

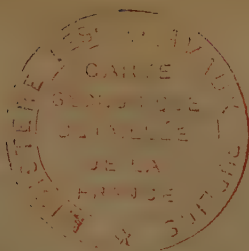
schmilzt bei  $160^\circ$  zu einer trüben Flüssigkeit, die bei  $186^\circ$  klar wird. Das Chlorid hat den Schmelzpunkt  $219^\circ$  und den Klärungspunkt  $223^\circ$ . (Es ist nicht sicher, ob es sich in diesem Falle um flüssige Krystalle handelt.)

6. Methoxy-zimtaldazin ( $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{N}$ )<sub>2</sub>

schmilzt bei  $210^\circ$  und wird bei  $218^\circ$  klar; hier ist eine krystallinisch-flüssige Phase vorhanden.

Ref.: K. Stöckl.





## XXII. Mineralogische Notizen.

(Mitteilung aus dem mineralogischen Institute der Universität Arizona.)

Von

**F. N. Guild** in Tucson, Arizona.

(Hierzu Taf. V.)

Die folgenden Beobachtungen sind hauptsächlich an Mineralien gesammelt worden, die in dem Gebiet von Arizona vorkommen; nur wenige Krystalle aus dem benachbarten Staate Californien sind dabei eingeschlossen. Das überreiche Vorkommen der Vanadin- und Molybdänmineralien in den südwestlichen Vereinigten Staaten ist der Gegenstand häufiger Erwähnungen in der wissenschaftlichen Literatur gewesen. Die Beschreibung dieser Mineralien und ihrer Begleiter bildet den wichtigsten Teil der vorliegenden Arbeit. Während einige von diesen Mineralien in geringer Menge in gewissen Kupfererzlagern jener Gegend beobachtet worden sind<sup>1)</sup>, werden alle übrigen wesentlich auf Gold- oder Silbererzgängen oder in den unmittelbar damit verbundenen Bildungen gefunden. Infolgedessen hat der ausgedehnte Abbau zur Gewinnung der Edelmetalle dazu geführt, viele interessante Vorkommnisse dieser schönen und seltenen Krystallisationen bekannt zu machen.

Die beschriebenen Vanadin- und Molybdänmineralien findet man hauptsächlich in dem als Old Yuma-Mine bekannten Bergwerk, das früher etwas auf Bleiglanz abgebaut wurde und ungefähr 44 Meilen nordwestlich von Tucson gelegen ist. Die Erzlagernstätte findet sich in dem zersetzten Rhyolith, in einer Gegend, welche eine Reihe von Intrusionen andesitischen Materials enthält. Die vorliegende Arbeit hat hauptsächlich über die mineralogische Zusammensetzung und die Krystallform zu handeln, da die Ent-

1) Lindgren, U. S. Geol. Surv., Profess. Paper Nr. 43, 407, fand Molybdänit, begleitet von Pyrit, Chalkopyrit und Zinkblende, auf dem Morenci-Gang und beobachtet auch, wie durch chemische Analyse gezeigt, daß er in dem gewöhnlichen Schmelzerz des Bezirkes vorhanden ist.

stehung der Mineralien und die geologischen Verhältnisse der Erzlagerstätten jetzt noch nicht vollständig erforscht sind. Indes scheint es, daß die Mineralien alle durch circulierende Wässer in einer zerklüfteten und aufgelösten Zone gebildet wurden. Aufschlüsse von genügendem Umfang, welche typische Gangerscheinungen zeigen, sind jetzt noch nicht bemerkt worden. Die Vanadin- und Molybdänmineralien wurden sogar als aufgewachsene Krystalle auf reinem Rhyolit gefunden, wo die Ablagerung auf den gewöhnlichen Bruchflächen des Gesteins stattgefunden hat. Diese Spalten sind manchmal mikroskopisch dünn. Gangart fehlt häufig ganz, und wenn vorhanden, ist es meist Calcit und weniger oft ein kieseliges Material. Ein wenig Eisenglanz, der in dünnen, glimmerähnlichen Blättchen vorkommt, beobachtet man manchmal.

Eine ähnliche Erzlagerstätte, aber eine, in welcher Gangbildung in größerer Ausdehnung stattgefunden hat, tritt bei Schulz in den Catalina-Bergen, ungefähr 40 Meilen entfernt auf. Hier scheint lediglich eine Spalte vorhanden gewesen zu sein, welche mit einer kieseligen Gangart, welche bedeutende Mengen Gold enthält, ausgefüllt worden war, und auf dieser wurde die Erzlagerstätte früher erfolgreich abgebaut. Der Vanadinit und der Wulfenit scheinen in dieser Lagerstätte in secundären Rissen in der kieseligen Gangart abgelagert worden zu sein.

### Cuprodescloizit.

Dieses Mineral ist an sehr verschiedenen Orten in Arizona beobachtet worden, wie z. B. in dem Castle Dome-District, nördlich von Yuma, Schulz in den Catalina-Bergen, nördlich von Tucson, bei Tombstone, bei Nogales nahe der mexikanischen Grenze und in der Old Yuma-Mine nahe Tucson. Gewöhnlich macht man keinen Unterschied zwischen Descloizit und Cuprodescloizit und gibt allen Arten den ersten Namen. Nach vielen Proben, die vom Autor gemacht wurden, sollte es scheinen, daß die Cuprovarietät die bei weitem häufigere ist. In Proben von Nogales, Arizona, fand Headden<sup>1)</sup>, daß sie 8,54% Kupferoxyd enthielten, während Material von Tombstone, Arizona, 11,21% ergab<sup>2)</sup>. Das Mineral enthält gewöhnlich auch kleine Mengen Mangan und Eisen. Diese scheinen das Blei und Zink isomorph zu vertreten.

Der Autor hat zwei Proben von Descloizit, die eine von der Old Yuma-Mine, Arizona, die andere von der argentinischen Republik, analysiert. Die erste ist, wie aus der Analysentabelle unten zu ersehen ist, ein typischer Cuprodescloizit, während die zweite, in Anbetracht der kleinen Procentzahl an vorhandenem Kupfer, als ein normalerer Descloizit betrachtet werden

1) Proc. Color. Sc. Soc. 7, 149.

2) Dana, Syst. Min. 6<sup>th</sup> Ed., p. 789.



kann. Die erste Probe wurde in dem Laboratorium der Universität Arizona analysiert, die zweite in dem chemischen Laboratorium von Fresenius in Wiesbaden. Für die Erlaubnis, die Untersuchung dort auszuführen, als auch für wertvolle Winke, welche die Methode der Analyse betreffen, ist der Verf. den Herren Dr. H. und Dr. W. Fresenius dankbar. Die Methode der Trennung, welche sich als die geeignetste erwies, ist kurz wie folgt: Das fein zerriebene Mineral wird in starker Salpetersäure gelöst, die Lösung verdünnt und der unlösliche Rückstand abfiltriert, geglüht und gewogen. Im Filtrat wird das Chlor mit Hilfe einer Normal-Silbernitratlösung bestimmt. Das Silberchlorid wird entfernt und nachher einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt, um den Überschuß des bei der Titration benutzten Silbernitrates niederzuschlagen. Das Blei wird dann mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol gefällt, filtriert, getrocknet, geglüht und gewogen. Das Filtrat wird nun zur Trockene verdampft, um die Salpetersäure zu entfernen; hierbei fällt ein geringer Niederschlag von Bleisulfat aus, der bestimmt wird, und dessen Gewicht zum ersten des Bleisulfats hinzugefügt wird. Die passend verdünnte Lösung wird nun mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag in Salpetersäure aufgelöst und wieder gefällt. Er wird hierauf wieder gelöst und das Kupfer entweder jodometrisch oder besser elektrolytisch bestimmt. Die beiden Filtrate vom Schwefelwasserstoffniederschlag werden vereinigt, mit Salpetersäure oxydiert und das Eisen, Mangan und Zink vom Vanadin durch dreimalige Fällung mit Soda getrennt. Die drei das Vanadin enthaltenden Filtrate werden vereinigt, mit Schwefelsäure verdampft, um die Salpetersäure zu vertreiben, verdünnt und mit Schwefelwasserstoff reduziert. Nachdem der Schwefelwasserstoff durch Kochen entfernt und Kohlendioxyd eingeleitet worden ist, wird das Vanadin durch Titration mit Normalpermanganat bestimmt. Der Eisen-, Mangan- und Zinkniederschlag wird dann in Salzsäure aufgelöst und mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag wieder aufgelöst und ein basischer Carbonatniederschlag mit Ammoncarbonat bewirkt. Dieser wird wieder gelöst und durch Ammoniak gefällt. Das Eisen wird dann geglüht und in der gewöhnlichen Weise bestimmt. Die drei Filtrate, welche Mangan und Zink enthalten, werden vereinigt, das Zink mit Schwefelwasserstoff in einer Lösung, die mit einigen Tropfen Schwefelsäure im Überschuß sehr schwach sauer gemacht ist, gefällt, abfiltriert und in einem Roseschmelztiegel mit Wasserstoff geglüht. Das Mangan wird dann im Filtrat mit Ammoniumsulfid in alkalischer Lösung gefällt und das Mangansulfid in derselben Weise wie Zink geglüht.

	Nr. 1.		Nr. 2.	
	Arizona.		Argentinien.	
	Procent:	Mol.-Verh.:	Procent:	Mol.-Verh.:
<i>Cl</i>	—	—	0,08	—
Unlös.	—	—	0,78	—
<i>As<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	—	—	0,44	—
<i>PbO</i>	52,26	0,2345	53,36	0,2393
<i>CuO</i>	44,64	0,4462	4,24	0,0452
<i>FeO</i>	—	—	0,56	0,0077
<i>ZnO</i>	6,74	0,0824	43,45	0,1645
<i>MnO</i>	—	—	4,56	0,0642
<i>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	23,02	0,1262	23,05	0,1263
<i>H<sub>2</sub>O</i>	2,52	0,1400	2,27	0,1264
Total	98,34		99,43	

Auf einfachere Zahlen zurückgeführt ergeben sich die Verhältnisse:

	Nr. 1.	Nr. 2.
<i>RO</i>	0,4935 = 4	0,4879 = 4
<i>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	0,1262 = 1	0,1263 = 1
<i>H<sub>2</sub>O</i>	0,1400 = 1	0,1264 = 1

Die Formel für das Mineral wird dann  $(RO)_4 \cdot V_2O_5 \cdot H_2O$ , oder  $R_3(VO_4)_2 \cdot R(OH)_2$ , welche der Zusammensetzung entspricht, die man gewöhnlich für den Descloizit annimmt.

Das Mineral von Arizona kommt immer in dünnen, krystallinischen Krusten von schwarzem metallischen Ansehen vor. Es ist eines von den zuletzt abgesetzten Mineralien, wie sich dadurch zeigt, daß man es auf allen andern Mineralien findet, die damit vorkommen. Die Überzüge sind manchmal so dünn und glänzend, daß sie einem Lacküberzug gleichen, und sind niemals mehr als ein oder zwei Millimeter dick. Man findet sie Calcit, Vanadinit und Wulfenit bedeckend. Diejenigen, welche für die Analyse verwendet wurden, fanden sich auf großen Krystallen von Vanadinit, von welchen sie leicht ohne Verunreinigung mit fremdem Material getrennt werden konnten. Während zahlreiche Krystallflächen leicht mit der Lupe gesehen werden können, ist doch kein Krystall zur goniometrischen Messung vollständig genug entwickelt gefunden worden. Die winzigen Flächen sind gestreift, gekrümmt und in garbenähnlichen Formen entwickelt. Das Mineral gibt ein schwach olivengrünes Pulver. Das Exemplar von der argentinischen Republik verdanke ich Herrn Dr. Krantz in Bonn; es bestand aus einem Aggregat von kleinen Krystallen, die von einer kleinen Menge Quarz und derbem Descloizit begleitet wurden. Die kleinen Krystalle hatten ungefähr dasselbe Aussehen wie die von Arizona,

da sie metallisch schwarz erschienen, aber beim Pulvern erhielt man ein mehr gelblichgrünes Pulver. Ferner hatte das derbe Mineral ein mehr harziges Ansehen, einige Teile glichen eher lichtgefärbter Zinkblende. Nur die gut ausgebildeten Krystalle wurden zur Analyse verwendet, das derbe Material wurde für qualitative Versuche und vorläufige Trennungen aufbewahrt. Einige von den Krystallen waren hinreichend gut entwickelt, um eine Messung an ihnen vorzunehmen. Die Combinationen, wie sie Taf. V, Fig. 1 zeigt, sind ganz charakteristisch;  $m$  ist die am größten entwickelte Form und ist in verticaler Richtung ein klein wenig kürzer als ein Millimeter. Während alle gemessenen Flächen genügend scharfe Reflexe gaben, um sie sicher zu identificieren, so konnten doch, wegen der Streifungen und Krümmungen, die krystallographischen Constanten nicht mit genügender Genauigkeit berechnet werden, um Vergleiche mit andern Messungen an Krystallen verschiedener Zusammensetzung zu ziehen. Der Polwinkel ( $\varphi$ ) für  $d$  wurde mit  $21^{\circ}50'$  abgelesen gegen  $21^{\circ}55'$ , den Goldschmidt (Winkeltabellen) angibt.  $\mu$  wurde mit  $36^{\circ}50'$  abgelesen; Goldschmidt gibt  $38^{\circ}49'$  an.  $\varphi$  für  $m$  wurde  $58^{\circ}$  gegen  $57^{\circ}34'$  von Goldschmidt gefunden. Fig. 1 ist etwas idealisiert, da  $a$  und  $b$  auf einer Seite des Krystalls fehlten; sonst ist jedoch der Krystall so gezeichnet, wie er tatsächlich ausgebildet war. Die folgenden tabellarischen Resultate werden den Charakter des Krystalls zeigen:

Zahl der Flächen.			
Flächen:	Gemessen:	Symbol, Gd.:	Symbol, Miller:
$m$	4	$\infty$	110
$a$	1	$\infty 0$	100
$b$	1	$0 \infty$	010
$c$	1	0	001
$d$	2	$0\frac{1}{2}$	012
$\mu$	2	01	011

### Vanadinit.

Vanadinitkrystalle von Hillsboro in Neu-Mexiko sind von Goldschmidt studiert worden<sup>1)</sup>. Sie wurden als schwefelgelb beschrieben und von den Händlern unter dem Namen Endlichit geliefert. Chemische Analysen von Jannasch jedoch zeigten nur ganz wenig über 2% Arsenpentoxyd; seitdem hielt man das Mineral für Vanadinit mit einer geringen isomorphen Beimischung von Arsenpentoxyd. Vanadinit findet man in Arizona beinahe immer in wechselnden, bald roten, bald bernsteinähnlichen Farben, jedoch zeigen Analysen über 2% Arsenpentoxyd. In der chemi-

1) Diese Zeitschr. 32, 561.

schen Zusammensetzung gleicht er also dem von Goldschmidt beschriebenen gelben Vanadinit von Neu-Mexiko.

Das Mineral ist in Arizona weit verbreitet; es kommt in besonders schönen Krystallen in der Mammuth-Mine bei Schulz, im Castle Dome-District bei Yuma und in der Old Yuma-Mine bei Tucson vor. An dem letzten Fundort findet es sich in aufgewachsenen Krystallen auf Calcit, Hohlräume sowohl in der Gangart als auch in dem Eruptivgestein des Districts ausfüllend. Manchmal findet man Krystalle von  $\frac{1}{4}$  Zoll Durchmesser. Wie oben erwähnt sind sie häufig mit einem dünnen krystallinischen Überzug von Cuprodescloizit bedeckt. Weniger oft findet man Krystalle eingewachsen und vollständig von Calcit umgeben. Die Mehrzahl ist sehr einfach ausgebildet; sie zeigen das Prisma  $a$ , undeutlich abgestumpft vom Prisma  $b$ , in Combination mit der Basis  $c$ . In der Zone  $ac$  sind die Pyramiden  $x$  und  $y$  häufig als schmale Abstumpfungen der Kanten zwischen  $a$  und  $c$  entwickelt, während  $r$  sehr selten ist. Diese Form wurde überdies an keinem der 13 von Goldschmidt gemessenen Krystallen von Neu-Mexiko beobachtet. Die einzige in der Zone  $bc$  gemessene Pyramide ist  $s$ ;  $m$  endlich, welches die für das Mineral charakteristische pyramidale Symmetrie zeigt, fehlt an vielen Individuen gänzlich. Zwei Krystalle von der Old Yuma-Mine wurden mit einem Goldschmidt'schen Goniometer gemessen. Eine etwas idealisierte Zeichnung der vorhandenen Flächen zeigt Taf. V, Fig. 5. Jeder Krystall hatte dieselben Formen, aber verschiedene Zahl der Flächen entwickelt. Die folgende Tabelle zeigt die allgemeinen krystallographischen Charakteristiken:

Buchstabe:	Zahl der Flächen.		$\varphi$	$\varrho$	Symbole.	
	Nr. 1.	Nr. 2.			Gd.:	Bravais:
$a$	6	6	0° 0'	90° 0'	$\infty 0$	1010
$b$	5	6	30 0	90 0	$\infty$	1120
$c$	4	4	—	0 0	0	0001
$r$	2	4	0 0	22 46	$\frac{1}{2}0$	1012
$x$	4	5	0 0	39 22	10	1011
$y$	2	2	0 0	58 44	20	2021
$s$	4	2	30 0	54 55	4	1121
$m$	3	5	49 43	65 45	24	2431

Die Ablesungen für  $\varphi$  und  $\varrho$  in der Tabelle wurden alle von Krystall Nr. 1 erhalten, weil er die am meisten befriedigenden Bilder gab.

### Wulfenit.

Dieses Mineral ist außerordentlich häufig in Arizona vorhanden und kommt beständig von Vanadinit und weniger oft von Descloizit begleitet vor. Es ist manchmal derb und dann ganz unrein, gemengt mit Quarz, Ekdemit und Krokoit. In vielen von diesen unreinen Varietäten kann der



Ekdemit leicht mit Hilfe einer Lupe erkannt werden, während das Chromat viel öfter chemische Untersuchung erfordert, um seine Anwesenheit festzustellen. Daß es häufig in ganz großen Quantitäten vorkommt, zeigt sich an dem hohen Betrag von Chrom, welches als Nebenproduct bei der Darstellung von Molybdänverbindungen aus dem rohen Mineral erhalten wird. Wenn gut krystallisiert, erscheint es gewöhnlich in Gestalt von dünnen, tafelförmigen Krystallen von tief gelben und orangenen Farben. Die gewöhnlich vertretenen Formen sind die Basis in Combination mit der Pyramide  $o\{012\}$ . Häufig tritt auch die Primärpyramide  $p\{111\}$  als winzige dreieckige Fläche auf, welche kaum mit einer Lupe bemerkbar ist. Taf. V, Fig. 2 zeigt eine solche Combination zusammen mit der Pyramide  $r\{013\}$ , die ebenfalls als seltene Form an den untersuchten Krystallen gefunden wurde. Die Pyramide  $b\{113\}$  ist vielleicht noch seltener und  $e\{011\}$  ist nur an einem von den aus der Old Yuma-Mine untersuchten Krystallen beobachtet worden. Sie erscheint als eine sehr schmale Fläche, gibt jedoch einen befriedigenden Reflex. Die interessantesten sind jedoch gewisse zur Basis vicinale Flächen. Die vielen sie betreffenden Erwähnungen in der mineralogischen Literatur zeigen, daß diese eigentümlichen Flächen für die Art charakteristisch sind. Man findet so ungewöhnliche Symbole angegeben, wie 4.0.264, 5.1.75 und 7.1.75, welche häufig mit einem Fragezeichen versehen sind. Man braucht nur einen von diesen Krystallen auf ein zweikreisiges Goniometer zu setzen und den Reflex von den verschiedenen Partien der scheinbaren Basis zu betrachten, um die Schwierigkeit des Studiums dieser Vicinalflächen zu würdigen. Am häufigsten scheinen sie pyramidale Symmetrie zu zeigen, aber man findet sie auch in der Zone  $[101, 004]$ . In der Zone  $[111, 004]$  sind sie nicht beobachtet worden. Ferner kommen sie als Streifungen vor, die sehr kleine Winkel mit den Kanten der Basis bilden. Die Schwierigkeit der Behandlung dieser Vicinalflächen wird ferner vergrößert durch geringe Verschiedenheiten der krystallographischen Orientierung. Solche Unregelmäßigkeiten mögen durch Druck oder andere Kräfte verursacht worden sein, da der dünn tafelige Habitus der Krystalle sie vielleicht besonders empfänglich für solche Einwirkungen macht. Eine von diesen Flächen ist besonders häufig unter den untersuchten Krystallen von der Old Yuma-Mine gefunden worden. Die Fläche wurde an neun verschiedenen Krystallen gemessen, die im ganzen 15 Werte für die Form ergaben. Sie wurde an vielen andern Krystallen beobachtet, war aber zu gewölbt oder zeigte solche Unregelmäßigkeiten, daß sie keine zufriedenstellende Messung gestattete. Den gewöhnlichsten Habitus dieser Form zeigt Taf. V, Fig. 3. Die Zeichnung ist natürlich etwas idealisiert, da die meisten der Flächen an zerbrochenen Krystallen beobachtet wurden und selbst an ganzen Krystallen selten alle vier Flächen oben und unten entwickelt waren. Die Form er-

scheint als eine untergeordnete Abstumpfung an den Ecken der Basis, selten mehr als ein Drittel der Entfernung von der benachbarten Fläche oder Ecke einnehmend. Dem Verf. schien zuerst eine gewisse Tendenz dieser Flächen vorhanden zu sein, an gegenüberliegenden Ecken der Basis aufzutreten und so vielleicht tetartoëdrische Symmetrie anzudeuten, wie das von Johnsen<sup>1)</sup> und andern vermutet wurde, allein das qualitative Studium einer großen Anzahl von Krystallen bestätigte diese Vermutung nicht. Ferner scheint die Unterseite der Krystalle in derselben Weise wie die obere entwickelt zu sein. Taf. V, Fig. 4 zeigt diese Form in senkrechter Projection combinirt mit  $\{111\}$ ,  $\{113\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{012\}$  und  $\{001\}$ . Taf. V, Fig. 6 zeigt denselben Krystall in schiefwinkliger Projection. Diese Zeichnungen wurden nach den Messungen des vollständigsten von den studierten Krystallen gemacht. Die Unterseite dieses Krystalls, die in der Zeichnung nicht dargestellt ist, ist fast genau ebenso wie die obere Hälfte entwickelt. Eine besonders interessante Entwicklung dieser Form mit andern Vicinalflächen zusammen zeigt Taf. V, Fig. 7. Der Krystall war zerbrochen, aber hinreichend gut entwickelt, um die Identität der Flächen erkennen zu lassen, als auch den gewöhnlichen Habitus des Minerals zu zeigen. Die Basis ist gut ausgebildet und gibt einen guten Reflex, dann erscheint die oben beschriebene Vicinalfläche, der der Buchstabe  $\varphi$  gegeben ist, alsdann eine Fläche, die zuerst für die Basis gehalten wurde, aber wiederholte Untersuchung zeigte, daß es eine andere außergewöhnlich stumpfe Pyramide war, die in derselben Zone wie  $\varphi$  liegt. Die Flächen waren gestreift und die Grenzlinie zweier angrenzender Flächen konnten leicht mit einer scharfen Lupe gesehen werden. Dies, sowie die Messungen, die unten in der Tabelle wiedergegeben sind, scheinen streng zu beweisen, daß es nicht eine unregelmäßige Entwicklung der Basis, sondern eine bestimmte Form ist.  $\varphi$  erscheint wieder als charakteristische Modification an den Kanten des Krystalls. An diesem Krystall ist die vorherrschende Zone  $[c, \varphi, V]$ . Die Entwicklung desselben ist vielleicht besonders interessant im Hinblick auf gewisse natürliche Ätzfiguren, welche auf der Basis vieler Krystalle zu beobachten sind. Diese Figuren sind in Form winziger Pyramiden in Reihen angeordnet und gruppiert wie es Taf. V, Fig. 8 zeigt. Sie sind von ganz gleicher Ausdehnung, 0,06 mm Breite der als Basis zu betrachtenden Fläche. Die pyramidalen Seitenflächen waren zu winzig, um gemessen zu werden, aber es scheint, daß sie einer der beschriebenen Vicinalflächen angehören. Die Orientierung dieser Figuren im Hinblick auf die von  $o$  und  $e$  gebildeten Kanten kann aus der Figur ershen werden. Die Werte, welche unten in der Tabelle wiedergegeben wurden, sind nicht genügend für die Aufstellung von Symbolen für die Formen, aber sie sind vielleicht

1) Centralbl. f. Min. 1903, 717.

geeignet den wechselnden Charakter der Flächen zu zeigen. Bei den meisten der unten bestimmten Krystalle war der Reflex sehr deutlich, aber bei vielen andern waren die Flächen gekrümmt und gaben eine Reihe von Bildern. Die Krümmungen, wie sie die Werte für  $\varphi$  zeigen, deuten eine abwechselnde Ausbildung zwischen  $\varphi$  und der in Taf. V, Fig. 7 mit  $V$  bezeichneten Fläche an. Der Autor will nicht die Annahme von irgend einem der unten angegebenen Symbole in Vorschlag bringen, sondern eher empfehlen, daß man diese Vicinalflächen als Teile der Krümmung ansehe, deren Grenzen unten in der Tabelle approximativ dargestellt sind.

Für die Form  $\varphi$  erhaltene Werte:

Nummer des Krystalls:	Zahl der gem. Flächen:	$\varphi$	$\varphi$	Symbol. Gd.:	Berechnet. Miller:	
1	2	8° 0'	7° 23'	$\frac{1}{37} \frac{1}{12}$	4.7.87	
		7 49	6 3	$\frac{1}{101} \frac{1}{15}$		gekrümmt
2	2	8 0	8 6	$\frac{1}{80} \frac{1}{11}$	4.7.80	
		7 50	7 45	$\frac{1}{90} \frac{1}{12}$	4.8.90	
3	1	8 25	4 45	$\frac{1}{130} \frac{1}{19}$		gekrümmt
4	1	9 6	7 34	$\frac{1}{75} \frac{1}{10}$	4.7.75	
5	2	8 23	7 0	$\frac{1}{87} \frac{1}{11}$	4.8.87	
		9 24	7 0	$\frac{1}{79} \frac{1}{10}$	4.8.79	
6	2	8 43	7 32	$\frac{1}{78} \frac{1}{10}$	4.8.78	
		7 40	8 0	$\frac{1}{84} \frac{1}{12}$	4.7.84	
7	3	7 22	8 2	$\frac{1}{87} \frac{1}{12}$	4.7.87	
		8 48	7 53	$\frac{1}{78} \frac{1}{11}$	4.7.78	
		7 50	8 2	$\frac{1}{80} \frac{1}{12}$	4.7.80	
8	1	9 0	7 34	$\frac{1}{76} \frac{1}{10}$	4.8.76	
9	1	8 20	8 23	$\frac{1}{74} \frac{1}{11}$	4.7.74	
Mittel aus den besten Resultaten:				$\frac{1}{81} \frac{1}{11}$	4.7.84	

Für  $V$  erhaltener Wert, Taf. V, Fig. 7:

2	6° 45'	3° 0'	$\frac{1}{254} \frac{1}{28}$	4.9.254
	6 20	3 45		

Taf. V, Fig. 9 ist eine Zeichnung eines zerbrochenen Krystalls von Schulz, Arizona, der eine feine abwechselnde Ausbildung der Flächen von  $\{1.1.16\}$  und  $\{229\}$  zeigt. Die gekrümmte Oberfläche ist überaus glänzend und schön glatt. Die andere Form neben der Basis ist  $\{013\}$ , die auch gegen  $\{004\}$  zu schwach gekrümmt ist. Der Krystall war lichtgelb gefärbt, eine weitere Eigenschaft, welche ihn von denjenigen, die in der Old Yuma-Mine gefunden wurden, unterscheidet.

### Cerussit.

Dieses Mineral begleitet häufig alle oben beschriebenen. Obwohl es in der Old Yuma-Mine nicht besonders reichlich vorhanden ist, so sind doch einige Krystalle mit interessanten Combinationen gefunden worden. Die zwei gemessenen waren vollständig durchsichtig, hatten Diamantglanz und gaben fast auf allen Flächen vollkommene Reflexe. Fig. 11 auf Tafel V zeigt die folgenden in fast mustergültiger Symmetrie entwickelten Formen:  $m\{110\}$ ,  $p\{111\}$ ,  $o\{112\}$ ,  $r\{130\}$  und  $y\{102\}$ ; dagegen ist die Basis  $c$  schwach geätzt und die Kante  $cb$  sehr abgerundet.  $b$  ist, obwohl gut entwickelt, etwas gestreift und zeigt häufig  $r$  in parallelen Wiederholungen; sonst ist der Krystall fast genau so ausgebildet wie er gezeichnet ist. Fig. 10 zeigt einen ähnlichen Krystall, der aber weniger symmetrisch ausgebildet ist. Die Basis fehlt und die Formen  $k\{011\}$  und  $g\{113\}$  sind vorhanden.

### Linarit.

Dieses schöne und seltene Mineral findet man in der Mammuth Collins-Mine bei Schulz, Arizona, von Cerussit begleitet. Die zwei Mineralien, beide mit Diamantglanz, das eine tief blau, das andere rein weiß, haben ein ungewöhnlich schönes Aussehen. Nur ein Krystall war zur Messung vollständig genug entwickelt. Die entwickelten Formen sind:  $a\{100\}$ ,  $c\{101\}$ ,  $s\{001\}$ ,  $y\{201\}$ ,  $u\{101\}$ ,  $w\{212\}$ ,  $m\{110\}$  und  $r\{111\}$ . Die Entwicklung der Formen ist in Fig. 12 dargestellt.

### Caledonit.

Während der Untersuchung gewisser Krystalle dieses Minerals von Cero Gordo, Californien, die von Hrn. R. M. Wilke, von Palo Alto, Californien, geliefert wurden, wurde ein Krystall beobachtet, der, obgleich er keine neuen Formen zeigte, so vollständig symmetrisch war, daß eine Darstellung desselben doch von einigem Interesse sein wird. Das Mineral kommt in winzigen, tief grünen Krystalldrusen vor, die kleine Hohlräume in ganz rein weißem Quarz auskleiden. Das einzige in den erhaltenen Handstücken beobachtete Begleitmineral war Bleiglanz, der in kleinen zerstreuten Körnern im Quarz gefunden wurde. Die Caledonitkrystalle, von denen einer in Fig. 13 dargestellt ist, waren überaus klein, nur 0,2 mm breit und 4,9 mm lang. Die kleinen Drusen im Quarz, worin sie vorkommen, waren ganz gleich in ihrer Ausdehnung und ungefähr 5 mm im Durchmesser. Die Zone  $a-e-c$  ist sehr gestreift in der Längsrichtung, was von einer abwechselnden Ausbildung der Flächen herrührt; in der Tat erscheint auf dem Goniometer eine vollständige Reflexlinie während einer Drehung um  $360^\circ$ , aber die Lage der Flächen  $a$ ,  $e$  und  $c$  kann ohne Schwierigkeit festgestellt werden. Der Reflex ist hier ganz hell und rein, verschwindet



aber plötzlich bis auf einen matten Strich, der wieder aufleuchtet, wenn die nächste Fläche sich nähert. Wie die Zeichnung zeigt, sind folgende Formen vorhanden:  $c\{001\}$ ,  $e\{011\}$ ,  $a\{010\}$ ,  $x\{113\}$ ,  $s\{223\}$ ,  $t\{221\}$ ,  $m\{110\}$  und  $x\{201\}$ .

### Calcit.

Der Calcitkrystall, den Fig. 14 auf Taf. V darstellt, wurde von Herrn E. O. Blades in der Copper Queen-Mine bei Bisbee, Arizona, gefunden. Während die dargestellten Formen nicht ungewöhnlich sind, so macht die symmetrische Entwicklung sowohl oben wie unten das Vorkommen interessant. Die Krystalle wurden in Gruppen und isoliert aufgewachsen auf ockerigem Limonit zusammen mit kleinen Gruppen strahliger Malachitnadeln gefunden. Die einzeln in dem weichen Limonit eingebetteten Krystalle waren am vollständigsten entwickelt. Die vertretenen Formen sind:  $p\{11\bar{2}1\}$ ,  $\delta\{1\bar{1}22\}$ ,  $\varphi\{2\bar{2}41\}$  und  $n\{5.5.\bar{1}0.1\}$ .

### Atacamit.

Die beiden in Figg. 15 und 16 dargestellten Atacamitkrystalle wurden von einem der Schüler des Autors, Hrn. T. Chapin, untersucht. Sie wurden in einer großen Masse von Atacamit von El Toro, Unter-Californien, gefunden, wo sie Vertiefungen ausfüllten. Die Masse bestand aus einem Aggregat großer, klarer, aber sehr mangelhaft ausgebildeter Krystalle, von denen keiner zur Messung vollständig genug entwickelt war, während die kleinen, fast mikroskopischen Krystalle, welche die Zwischenräume als grüne, fast pulverähnliche Substanz ausfüllten, zuweilen eine vollständig symmetrische Ausbildung zeigten. Der kleinste gemessene Krystall, Fig. 15, war 0,05 mm dick, von  $b$  zu  $b$  gemessen. Die vertretenen Formen sind:  $c\{001\}$ ,  $e\{011\}$ ,  $r\{111\}$ ,  $m\{110\}$  und  $s\{120\}$ .

### Anglesit.

Der in Fig. 17 dargestellte Anglesitkrystall wurde dem Autor von Hrn. R. M. Wilke von Palo Alto, Californien, geliefert. Das Mineral findet man zusammen mit Bleiglanz und Quarz in den Cerro Gordo mines von Californien, ein wegen seiner schönen Krystallisationen von Blei- und Kupfermineralien berühmter Fundort. Obgleich keine neuen Formen beobachtet wurden, verdient der Krystall doch in Anbetracht der symmetrisch entwickelten Combination eine Beschreibung. Er hatte ungefähr 3 mm im Durchmesser und war in der Richtung der  $c$ -Axe verlängert. Die vorhandenen Formen waren folgende:  $c\{001\}$ ,  $d\{102\}$ ,  $o\{011\}$ ,  $r\{112\}$ ,  $x\{111\}$ ,  $y\{122\}$ ,  $p\{324\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $n\{120\}$  und  $a\{010\}$ .

Universität von Arizona, am 1. December 1910.

# XXIII. A. Chemische Zusammensetzung und Krystallform des Parisits und ein neues Vorkommen desselben in den Granitpegmatiten bei Quincy, Mass., B. Mikroklin, Riebeckit, Aegirin, Ilmenit, Anatas, Fluorit und Wulfenit vom gleichen Fundort.

Von

Ch. Palache in Cambridge und Ch. H. Warren in Boston, Mass.

(Hierzu Taf. VI.)

## A.

### Parisit.

Das seltene Fluorcarbonat des Calciums und der Cererden, der Parisit, wurde zum ersten Male im Jahre 1835 in den Smaragdgruben des Muso-Tales, V. S. von Columbia, von J. J. Paris entdeckt, nach dem es benannt wurde. Bunsen<sup>1)</sup> beschrieb es 1845. Des Cloizeaux<sup>2)</sup> untersuchte es krystallographisch und teilte die von Sénarmont bestimmten Brechungsindices mit. Weitere Angaben über die Krystallform stammen von Vrba<sup>3)</sup>. Das Mineral wurde ferner von Penfield und Warren<sup>4)</sup> beschrieben, unter Mitteilung chemischer Analysen, von einem neuen Fundort in Ravalli Co., Montana, U. S. A.; es findet sich dort in eingebetteten Krystallen in einem Gestein, das anscheinend ein zersetzter Rhyolith ist. Sie analysierten auch Krystalle vom Muso-Tal; die chemische Zusammensetzung entspricht der Formel  $(R'''F)_2Ca(CO_3)_3$ . 1894 beschrieb G. Nordenskiöld<sup>5)</sup> ein Mineral von Narsaruk, Grönland, als Parisit. Später untersuchte G. Flink<sup>6)</sup> das-

1) Liebig's Ann. 1845, 53, 147.

2) Min. 1874, 2, 162.

3) Ber. Böhm. Ges. 1886, 647 und diese Zeitschr. 1888, 15, 240.

4) Amer. Journ. Sc. 1899, 8, 24, und diese Zeitschr. 1899, 32, 4.

5) Geol. För. Förh. 1894, 16, 338. Ausz. diese Zeitschr. 26, 83.

6) Bull. Geol. Inst. Upsala 1900, 5, 84. Bögild, Medd. om Grönland 1901, 24, 29. Ausz. diese Zeitschr. 36, 196.

selbe Mineral wieder und zeigte, daß es von Parisit durch seine rhomboëdrische Krystallform, durch die relativen Verhältnisse seiner Bestandteile und durch die Brechungsindices sich unterschied. Flink nannte das Mineral Synchisit und bestimmte als Formel  $(R''F)_2Ca_2(CO_3)_4$ . Er fand es auf Feldspat- oder Aegirinkrystallen vor, oder in Hohlräumen von Alkali-Granit-Pegmatiten; sein Begleiter war der Baryum-Parisit, Cordylit, welchen Flink und später Böggild<sup>1)</sup> beschrieben. Auch bei unserem Fundort des Parisits bei Quincy tritt das Mineral in einem ägirinhaltigen Gestein auf. Wir hielten es nach einigen vorläufigen Untersuchungen zuerst für Synchisit und machten auch kurze Mitteilung unter diesem Namen<sup>2)</sup>. Murgoci<sup>3)</sup> erwähnt in einer Abhandlung die Entstehung von Riebeckit und Riebeckitgesteinen, die Anwesenheit von Carbonaten seltener Erden (Parisit?) neben Riebeckit und Aegirin. Tacconi<sup>4)</sup> findet Parisit in Verbindung mit dem Riebeckit-Granit bei Montorfano, Italien. Dort bildet das Mineral dünne, hexagonale Krystallnadeln von mehreren Millimetern Länge. Sie sind im allgemeinen in einer chloritischen Masse eingebettet, die mit Stilbit und Chabasit verkrustet ist. Begleiter sind Fluorit, Pyrit und Quarz. G. Tschernik<sup>5)</sup> beschreibt weiter das Vorkommen des Minerals von der Mandschurei. Es stammt aus einem erratischen Granitblock, welcher viel Pyrit mit accessorischem Fluorit und Zirkon führt. Tschernik teilt Analysen dreier verschiedener Varietäten des Minerals mit und unterzieht diese einer Erörterung.

So scheint es ganz sicher, daß Parisit oder die nahe verwandten Mineralien Synchisit und Cordylit charakteristisch pneumatolitische Mineralien der Riebeckit-Aegiringesteine sind.

Der Parisit, der im Folgenden beschrieben werden soll, kommt wie die anderen Mineralien (Teil II) auf einzelnen Pegmatitgängen des Quincy-Granits vor, welche in dem Steinbruch der Brüder Fallon und dem Ballou-Steinbruch, North Common Hill, Quincy, auftreten. Der Granit ist, wie bekannt, ein Riebeckit-Aegirin führendes Gestein, reich an Kieselsäure, zwei- und dreiwertigem Eisen und an Alkalien, aber arm an Kalk und Magnesia. Der Feldspat ist fast ausschließlich Mikroklin, Mikroperthit. Die Pegmatite haben wir bereits in einer vorläufigen Mitteilung beschrieben<sup>2)</sup>; eine ausführliche Beschreibung soll bald folgen.

1) Medd. om Grönland 1898, 14, 236; 1904, 24, 42; 1906, 33, 404. Ausz. diese Zeitschr. 32, 646; 34, 639; 45, 99.

2) Amer. Journ. Sci. 1909, 28, 450.

3) Amer. Journ. Sci. 1905, 20, 137.

4) Rend. Acc. Linc. 1905 (?), 14 (2), 88. Ausz. diese Zeitschr. 43, 443.

5) Verh. min. Ges. zu St. Petersburg 1906, 44, 507—515. Ausz. N. Jahrb. f. Min. Geol. usw. 1909, 2, 336.

In dem größeren Pegmatitgang des Fallon'schen Steinbruches findet man den Parisit verhältnismäßig reichlich da, wo offene Hohlräume auftreten, aufgewachsen auf Mikroklin- und Aegirinkrystallen. Er ist besonders reich entlang den Wänden (fast ganz aus Mikroklin- und Aegirinkrystallen bestehend) einer großen Druse vorhanden und wurde auch in einiger Menge auf den Oberflächen der vielen Pegmatitfragmente beobachtet, welche in dieser Druse gefunden wurden. In einem ähnlichen Gang, aber ohne Druse, in der Nähe des Ballou'schen Steinbruchs, ist er nur in Körnern im dichten Gestein zu sehen. Einzelne Körner fanden wir auch im Quincy-Granit an anderen Stellen, aber offenbar immer beschränkt auf solche Teile des Granits, die unzweifelhafte anderweitig pneumatolitische Wirkungen erkennen lassen. Einmal fanden wir ihn in inniger Association mit winzigen Krystallen von Astrophyllit<sup>1)</sup>.

### Krystallographische Beschreibung.

Krystallographische Angaben über den Parisit sind nur spärlich, und darum bringen wir hier unsere Beobachtungen über die Krystalle bei Quincy ziemlich ausführlich.

Parisit wurde von Des Cloizeaux<sup>2)</sup> 1874 als hexagonal bestimmt. Er fand an den typischen Krystallen vom Muso-Tale mehrere Pyramiden beider Stellungen, die Basis und ein Prisma. Der aus seinen Messungen für  $c$  berechnete Wert war 3,2894. Seine Angaben beziehen sich ohne Zweifel auf die großen und ziemlich schlechten Krystalle, die man dort fand. Auch waren sie etwas gestreift.

Vrba<sup>3)</sup> hat 1888 drei Krystalle vom Muso-Tale gemessen, die gute Ablesungen für die Form  $o$  ergaben; daraus berechnete sich  $c = 3,3646$ .

Penfield und Warren<sup>4)</sup> beschrieben 1899 ein neues Vorkommen des Parisits von Montana, aber die Krystalle waren zu stark gestreift für zuverlässige Messungen.

1907 maß Cesàro<sup>5)</sup> winzige, aber glänzende Krystalle, welche auf Quarz aufgewachsen waren. Sie stammen von Muso, aber anscheinend von einem anderen Fundort. Er leitet den Wert  $c = 3,405$  ab, gibt aber die Zahl der gemessenen Krystalle und Flächen nicht an. Seine Krystalle zeigten entschieden rhomboëdrische Ausbildung. Cesàro faßt sie als rhomboëdrisch auf mit  $f\{11\bar{2}4\}$  als positives Grundrhomboëder, vermutet jedoch, daß der steileren Pyramide  $a\{11\bar{2}3\}$  als Grundrhomboëder der Vorzug gebühre. Zur letzteren Auffassung gelangten auch wir unabhängig davon

1) Amer. Journ. of Sci. 1910, 29, 245.

2) Min. 1874, 2, 162.

3) Diese Zeitschr. 1888, 15, 240.

4) Amer. Journ. Sci. 1899, 8, 24. Diese Zeitschr. 1900, 32, 4.

5) Bull. Acad. Belg. 1907, 321. Ausz. diese Zeitschr. 46, 484.



durch die Untersuchung der flächenreicheren Parisitkrystalle von Quincy. Die Krystalle von Mukden, Mandschurei, sind nach Tschernik<sup>1)</sup> in Formen und Habitus sehr ähnlich denen von Montana.

Die krystallographischen Ergebnisse der genannten Arbeiten sind in folgender Tabelle zusammengestellt; sie enthält die bis jetzt am Parisit beobachteten Formen. Eine Erörterung über die Beziehung von Synchisit zu Parisit folgt weiter unten.

Tabelle I.

Dana									
Buchstabe	Symbol	Des Cloiz. Muso, 1874. $c = 3,2894$	Vrba, Muso, 1888. $c = 3,3646$	Penfield und Warren, 1899. Montana	Cesàro, Muso, 1907. $c = 3,4050$	Cesàro, Muso, 1907. Rhombödrisch. $c = 4,4744$	Cesàro, Muso, 1907. Rhombödrisch. $c = 4,965$	Goldschm., 1902 $p = 4,840$	Tschernik, Mukden, 1906
<i>c</i>	0004	<i>p</i>		<i>c</i>		0004	0004	0	<i>c</i>
<i>m</i>	1070	<i>m</i>		<i>m</i>		1120	1120	800	
<i>a</i>	1120			<i>a</i>		1070	1070	800	
<i>q</i>	1072	$b^2$				2243	1122	250	
<i>r</i>	2023	$b^3$		<i>r</i>		8.8.16.9	2243	20	<i>r</i>
	5053	$b^3$			5053	10.10.20.9	5.5.10.6	50	
<i>p</i>	1071	$b^1$				4483	1121	30	
	5056	$b^5$			5056	20.20.40.9	5.5.10.3	50	
<i>o</i>	2024	$b^2$	<i>o</i>	<i>o</i>	2024	8.8.16.3	2244	60	<i>o</i>
<i>d</i>	1123	<i>a</i>			1072	1072	3038		
<i>e</i>	1126	$a^6$				2023	1072		
<i>f</i>	1124	$a^4$				1071	3034		
<i>g</i>	1123	$a^3$				4073	1071	1	
	2245	$a^2$			2245	0885	0665	—	
<i>h</i>	1122	$a^2$			1122	0221	0332	2	
<i>k</i>	2243	$a^2$				8083	2024	2	
<i>s</i>	1121	$a^1$	<i>s</i>	<i>s</i>	1121	4074	3031	3	<i>s</i>
$\alpha$	6395	$b b^2 h^2$				16.4.20.5	12.3.15.5	1.5 0.5 0.5	

Die bei Quincy gefundenen Parisitkrystalle waren im ganzen für die krystallographische Untersuchung günstig. Sie sind meistens klein; 1 bis 3 mm, höchstens 2 cm lang und meistens sehr dünn. Viele Hunderte von diesen dünnen Krystallen und Krystallbruchstücken wurden in dem sand-ähnlichen Rückstand vom Waschen der zahlreichen gesammelten großen Pegmatitstücke gefunden. Viele Krystalle hängen natürlich noch am Muttergestein. Die Krystalle variieren sehr im Habitus und in der Qualität der Flächen, sodaß von den Hundert oder mehr auf das Goniometer gesetzten Krystallen zwei Drittel als ungeeignet sich erwiesen. Etwa dreißig Krystalle waren meßbar.

Die Basis ist fast immer vorhanden, im allgemeinen verhältnismäßig groß und immer sehr glänzend, sodaß sie als Grundlage zur Justierung

1) l. c.

des Krystals auf dem zweikreisigen Goniometer diene. Trotz des prismatischen Habitus ist die Prismenzone schlecht entwickelt, das prismatische Aussehen rührt her von der oscillatorischen Combination steiler Rhomboëder oder Pyramiden, wie in anderen Parisitvorkommnissen.

Man kann wohl drei Combinationstypen unterscheiden:

1. rhomboëdrisch, ein einzelnes positives oder negatives Rhomboëder herrscht vor (Taf. VI, Fig. 1, 2);

2. pyramidal, die vorherrschenden Formen sind positive und negative Rhomboëder von gleicher Größe, sodaß der rhomboëdrische Charakter ohne Messung nicht augenscheinlich wird (Taf. VI, Fig. 3);

3. pyramidal-korundähnlich, eine Reihe von Pyramiden zweiter Stellung und das Prisma, außerdem die immer groß ausgebildete Basis; wenn rhomboëdrische Flächen vorhanden sind, so stumpfen sie die Ecken der Basis ab (Taf. VI, Fig. 4, 5a, 5b).

In allen Typen ist der rhomboëdrische Charakter deutlich an fast allen Krystallen erkennbar, manchmal beim ersten Anblick, öfter erst nach der Prüfung der Verteilung der Flächen der Verticalzone. Praktisch kann man in allen Fällen sicher annehmen, daß das Prisma, das selten ganz fehlt, zweiter Ordnung ist und dieser Umstand bildete die Grundlage bei der allgemeinen Orientierung der Krystalle. Oft ist es schwierig, das Vorzeichen der Rhomboëder zu bestimmen und manchmal sogar unmöglich, da viele von ihnen in beiden Stellungen vorkommen. Die als positiv gewählte Reihe ist die flächenreichere, und es war im allgemeinen erst nach dem Studium aller Formen eines Krystalles eine Entscheidung über die Stellung der Rhomboëder möglich.

An den besten Krystallen waren alle Flächen glänzend und gaben scharfe Reflexe, wenn sie nicht zu schmal waren. Die steileren Formen sind oft bloße Linien und die Reflexe sind dann schwach. Die häufig oscillatorische Streifung scheint keine falschen Flächen zu erzeugen, da die Reflexe einer Reihe von Flächen im allgemeinen völlig deutlich sind. Die gemessenen Krystalle waren alle mit einem Ende aufgewachsen und daher nur einseitig ausgebildet. Doch kamen gelegentlich Flächen von sehr steilen Formen, die der unteren Hälfte angehörten, in den Bereich der Messung.

Zwillingsstreifung auf der Basis war zu erwarten (s. Synchisit unten), konnte aber nicht festgestellt werden; auf den Seitenflächen würde sie durch deren gestreiften Charakter verdeckt werden.

Tabelle II und III zeigen die Formen, die am Parisit von Quincy gefunden wurden, und die an den Krystallen gemessenen vorhandenen Combinationen.

Tabelle II.

Bravais-Miller. Gd. $G_2$		Positive Rhomboëder.		Negative Rhomboëder.	
$c\{0004\}$	0	$A\{10\bar{1}4\}$	$\frac{1}{4}$	$\beta\{0.4.\bar{4}.15\}$	$-\frac{4}{15}$
$m\{10\bar{1}0\}$	$\infty$	$B\{4.0.\bar{4}.15\}$	$\frac{4}{15}$	$\gamma\{02\bar{2}7\}$	$-\frac{7}{2}$
$a\{11\bar{2}0\}$	$\infty 0$	$C\{3.0.\bar{3}.11\}$	$\frac{3}{11}$	$\delta\{0.3.\bar{3}.10\}$	$-\frac{3}{10}$
Pyramiden.		$D\{3.0.\bar{3}.10\}$	$\frac{3}{10}$	$\varepsilon\{0.9.\bar{9}.25\}$	$-\frac{9}{25}$
$b\{4.4.\bar{8}.15\}$	$\frac{4}{5}0$	$E\{5.0.\bar{5}.16\}$	$\frac{5}{16}$	$d\{03\bar{3}8\}$	$-\frac{8}{3}$
$i\{11\bar{2}3\}$	40	$F\{10\bar{1}3\}$	$\frac{1}{3}$	$\zeta\{01\bar{7}2\}$	$-\frac{2}{7}$
$l\{11.11.\bar{2}2.27\}$	$\frac{11}{9}0$	$G\{5.0.\bar{5}.13\}$	$\frac{5}{13}$	$\theta\{05\bar{5}8\}$	$-\frac{8}{5}$
$n\{5.5.\bar{1}0.12\}$	$\frac{5}{4}0$	$H\{20\bar{2}5\}$	$\frac{2}{5}$	$f\{03\bar{3}4\}$	$-\frac{4}{3}$
$t\{44\bar{8}9\}$	$\frac{4}{3}0$	$e\{10\bar{1}2\}$	$\frac{1}{2}$	$\eta\{06\bar{6}5\}$	$-\frac{5}{6}$
$q\{11\bar{2}2\}$	$\frac{3}{2}0$	$i\{8.0.\bar{8}.11\}$	$\frac{8}{11}$	$\tau\{05\bar{5}4\}$	$-\frac{4}{5}$
$u\{5.5.\bar{1}0.9\}$	$\frac{5}{3}0$	$J\{70\bar{7}8\}$	$\frac{7}{8}$	$\mu\{02\bar{2}1\}$	$-2$
$r\{22\bar{4}3\}$	20	$g\{10\bar{1}1\}$	4	$\pi\{05\bar{5}2\}$	$-\frac{2}{5}$
$v\{55\bar{6}6\}$	$\frac{5}{2}0$	$L\{50\bar{5}4\}$	$\frac{4}{5}$	$\sigma\{03\bar{3}1\}$	$-3$
$p\{11\bar{2}1\}$	30	$M\{40\bar{4}3\}$	$\frac{3}{4}$	$\varphi\{07\bar{7}2\}$	$-\frac{2}{7}$
$w\{44\bar{8}3\}$	40	$h\{30\bar{3}2\}$	$\frac{2}{3}$	$\varrho\{04\bar{4}1\}$	$-4$
$o\{22\bar{4}1\}$	60	$N\{11.0.\bar{1}1.6\}$	$\frac{1}{6}$	$\psi\{05\bar{5}1\}$	$-5$
Skalenoëder.		$k\{20\bar{2}1\}$	2	$\omega\{06\bar{6}1\}$	$-6$
$y\{42.\bar{6}.11\}$	$\frac{8}{11}\frac{2}{11}$	$P\{11.0.\bar{1}1.4\}$	$\frac{1}{4}$		
		$S\{30\bar{3}1\}$	3		
		$Q\{10.0.\bar{1}0.3\}$	$\frac{3}{10}$		
		$R\{40\bar{4}1\}$	4		
		$T\{50\bar{5}1\}$	5		
		$V\{60\bar{6}1\}$	6		

Tabelle III.

Combinationen mit Indexzahlen, welche die Flächenzahl für jede am Krystall beobachtete Form angeben.

Krystall-Nr.

1	$a B^3 S^3 T^3 \gamma^3 f \pi^3$
2	$T \pi$
3	$c a^6 A C^2 J g h^2 k^2 \beta \gamma^2 \varphi^2 \psi$
4	$c m a i t r A D H^2 P \gamma \varepsilon^2 \zeta \mu^2 \psi$
5	$c a^2 l^3 n g B C^2 F H h^3 N V^3 \beta^2 f \sigma^4$
6	$c n p C^2 H T^2 \gamma^2 \delta \eta^2 \pi \sigma \omega$
7	$c a^4 i l^2 n^2 g E G^2 N S R \gamma \delta \varepsilon \theta^2 \mu \pi \sigma$
8	$c a^5 i n^2 g v p B^2 E G I L^2 N S^2 Q^2 R T^3 \delta^2 \varepsilon \mu^3 \pi^2 \varphi \omega^2$
9	$c B^2 P S T^3 \delta^3 \varepsilon \zeta \theta \pi^2 \psi \omega$
10	$c m a^4 i n^2 t v^2 o B^2 E I L^3 T^5 \delta \varepsilon^2 \zeta \pi^3$
11	$c a^3 i n^2 p B^2 G I L^2 T^3 \delta^2 \varepsilon \pi^2 \varphi$
12	$c a^2 n v M T^3 \delta \varepsilon \pi^3$

Krystall-Nr.													
Rhomboëdrisch	43	$c B^3 G^2 e I V^2 \delta^3 \varepsilon^3 \sigma^3$											
	44	$c a i n^2 u B E^2 G^2 T^3 \beta \delta \varepsilon \theta \pi^3$											
	45	$c B^2 E H L^2 h^2 Q V \delta^3 \varepsilon \pi \sigma \varrho$											
	46	$c m a B C^2 F e N P T^2 \gamma \delta \pi \sigma^2 \psi^2$											
	47	$c a i B C E N Q T^3 \beta \delta^2 \varepsilon \pi \psi^2$											
	48	$c a^6 T^3 \pi^3$											
Prismatisch und pyramidal.	49	$c a^6 i^2 l^4 g A C^3 J^2 h^3 T^2 \beta^2 \delta \varepsilon^2 \sigma^2$											
	20	$c a^6 C^2 h T V^2 \beta \delta \varepsilon \sigma^3$											
	24	$c a^6 l C^3 J^2 h R V^2 \beta^2 \delta \varepsilon \sigma^2$											
	22	$c a^6 b i^6 t^4 r^6 w^6 A H^3 e g k R \delta \varepsilon^2 \mu^2 \varphi$											
	23	$c a^3 i^6 t^3 r^6 w^4 E H k^2 R^2 \delta \varepsilon \mu^2 \varrho$											
	24	$c m a^5 i r^3 w^4 o k^2 R^4 \mu^2 \varrho^2$											
	25	$c a^6 i t r^2 w^2 k^2 Q \varepsilon^2 \mu^2 \varrho$											
	26	$c i^2 t^3 r^5 F k Q \delta \varepsilon$											
	27	$c a^5 i^4 n^4 u^3 v p D^3 G I L M^2 P T^3 V^2 \beta^2 \varepsilon d^2 \zeta \theta f \lambda^3 \pi^2 \sigma$											
	28	$c a^5 i^4 t^4 r^4 w^4 E k \gamma \varepsilon \zeta$											
	29	$c a^6 i^2 t^4 r^5 w^4 E^2 H^3 e g^2 R^3 \varepsilon^2 \mu^3$											
	30	$c a^5 i^4 t^2 r^5 w^3 D e k^2 R^2 \varepsilon \mu$											
	34	$c a^6 i^5 t^4 r^5 w^4 E H k^2 \mu$											
	32	$c a^4 v w C D^2 N k S \gamma^2 \delta \varepsilon^2 \pi \sigma$											
Krystallform:		$c$	$m$	$a$	$b$	$i$	$l$	$n$	$t$	$V$	$u$	$r$	$v$
Symbol:		0	$\infty$	$\infty 0$	$\frac{4}{5}$	10	$\frac{11}{10}$	$\frac{4}{5}$	$\frac{4}{5}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{3}$	20	$\frac{5}{2}$
Gesamtzahl d. Flächen:		30	4	144	4	44	40	17	27	4	4	38	7
Krystalle, welche die Form zeigen:		30	4	26	4	18	4	9	40	4	2	40	6
Krystallform:		$p$	$w$	$x$	$O$	$A$	$B$	$C$	$D$	$E$	$F$	$G$	$H$
Symbol:		30	40	50	60	$\frac{1}{4}$	$\frac{4}{15}$	$\frac{3}{11}$	$\frac{3}{10}$	$\frac{5}{15}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{5}{13}$	$\frac{2}{5}$
Gesamtzahl d. Flächen:		3	32		2	4	17	18	7	12	3	9	13
Krystalle, welche die Form zeigen:		3	9		2	4	11	9	4	10	3	6	8
Krystallform:		$e$	$I$	$J$	$g$	$L$	$M$	$h$	$N$	$k$	$P$	$S$	$Q$
Symbol:		$\frac{1}{2}$	$\frac{8}{11}$	$\frac{7}{8}$	4	$\frac{5}{4}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{11}{6}$	2	$\frac{11}{4}$	3	$\frac{13}{5}$
Gesamtzahl d. Flächen:		5	5	5	4	10	3	12	6	16	4	8	6
Krystalle, welche die Form zeigen:		5	5	3	3	5	2	6	6	10	4	4	5
Krystallform:		$R$	$T$	$V$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\varepsilon$	$d$	$\zeta$	$\theta$	$f$	
Symbol:		4	5	6	$-\frac{4}{15}$	$-\frac{2}{7}$	$-\frac{3}{10}$	$-\frac{9}{25}$	$-\frac{3}{5}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{5}{8}$	$-\frac{3}{4}$	
Gesamtzahl d. Flächen:		15	37	12	12	13	27	32	2	5	5	2	
Krystalle, welche die Form zeigen:		8	14	6	8	8	19	23	4	5	4	3	



Krystallform:	$\eta$	$\lambda$	$\mu$	$\pi$	$\sigma$	$\varphi$	$\varrho$	$\psi$	$\omega$
Symbol:	$-\frac{6}{8}$	$-\frac{5}{4}$	$-2$	$-\frac{5}{2}$	$-3$	$-\frac{7}{2}$	$-4$	$-5$	$-6$
Gesamtzahl d. Flächen:	2	3	20	30	24	5	5	7	4
Krystalle, welche die Form zeigen:	1	1	10	16	11	4	4	5	3

Die Tabellen umfassen alle früher entdeckten Formen, sowie eine große Anzahl neuer. Über die Häufigkeit der Flächen mit complexen Symbolen stellten wir eine Untersuchung nicht an. Die Wahl der Grundform ist völlig gerechtfertigt durch das constante Auftreten der Formen mit den einfachsten Symbolen in der Pyramidenreihe; die Seltenheit entsprechender einfacher Symbole unter den rhomboëdrischen Formen ist merkwürdig und erscheint zum mindesten charakteristisch für unser Vorkommen. Die Tabelle der Combinationen, in welcher die Zahl der Flächen jeder Form für jeden Krystall angegeben ist, zeigt besser als Worte die relative Häufigkeit der Formen. Wo die Flächen von irgend einer Form an einem besonderen Krystall nicht mit der vollen Zahl auftreten, kann dies zwei Gründe haben: bei Pyramide und Prisma rührt es gewöhnlich von der Verzerrung des Krystalls her, welche die Größe der Flächen bis zur Unmeßbarkeit reduciert; bei den Rhomboëdern rührt es oft davon her, daß Flächen von zwei oder mehr nebeneinander vorkommenden Formen gegeneinander sehr wenig geneigt sind, sodaß gleichsam nur eine einzige Form erscheint.

Tabelle IV enthält die Angaben, auf welchen die neuen Formen begründet sind, wie auch jene, die zur Berechnung des Axenverhältnisses dienten. Der letzteren liegen die Ablesungen von 254 Flächen, die 27 Formen an 32 Krystallen angehörten, zugrunde; der jeweils berechnete Wert erhielt ein Gewicht proportional der Zahl der Ablesungen für die betreffende Form und endlich daraus das Mittel genommen.

Der von uns erhaltene Wert ist im Folgenden mit den Werten anderer Autoren verglichen, natürlich nach entsprechender Umrechnung:

Palache	$c = 1,9368$	$p_0 = 1,2912$
Des Cloizeaux	1,899	1,266
Vrba	1,9425	1,295
Cesàro	1,965	1,310

Der neue Wert stimmt nahe mit demjenigen von Vrba überein.

Was die einzelnen Formen betrifft, so ist wenig zu den statistischen Angaben in den Tabellen hinzuzufügen. Das einzige beobachtete Skalenoëder hatte zwei deutliche, aber schmale Flächen in einer Zone mit den Formen  $H$  und  $i$ , sodaß man sein Symbol wohl bestimmen kann. Das Skalenoëder  $x$  von Des Cloizeaux wurde nicht beobachtet und ist wahrscheinlich als zweifelhafte Form zu betrachten.

Tabelle IV.

Berechnete und beobachtete Winkel des Parisits von Quincy.

$$a : c = 1 : 1,9363. \quad p_0 = 1,2942.$$

	$G_2$	Berechnet:		Gemessen, Mittel:		Grenzen:	Zahl der Flächen:	Zahl der Krystalle:
		$\varphi$	$\varrho$	$\varphi$	$\varrho$	$\varrho$		
$c$	0		0° 0'		0° 0'	—	30	30
$m$	$\infty$	30° 0'	90 0	30° 0'	90 0	—	4	4
$a$	$\infty 0$	0 0	90 0	0 0	90 0	—	111	26
$b$	$\frac{4}{5} 0$	»	45 56	»	45 57	—	1	—
$i$	40	»	52 44	»	52 40	54° 45'—52° 36'	44	18
$l$	$\frac{11}{9} 0$	»	57 38	»	57 33	57 30—57 43	10	4
$n$	$\frac{5}{4} 0$	»	58 43	»	58 23	58 41—58 36	17	9
$t$	$\frac{4}{3} 0$	»	59 54	»	59 45	59 34—60 0	27	10
$q$	$\frac{3}{2} 0$	»	62 44	»	62 47	—	4	4
$u$	$\frac{5}{3} 0$	»	65 4	»	65 44	65 41—65 48	4	2
$r$	20	»	68 50	»	68 48	68 36—69 0	38	10
$v$	$\frac{5}{2} 0$	»	72 47	»	72 58	72 48—73 4	7	6
$p$	30	»	75 34	»	75 21	74 59—75 43	3	3
$w$	40	»	79 2	»	79 4	78 48—79 23	32	9
$x$	50	»	84 42	»	—	—	—	—
$o$	60	»	82 39	»	82 30	—	2	2
$A$	$\frac{1}{4}$	30 0	29 43	30 0	29 9	28 57—29 35	4	4
$B$	$\frac{4}{15}$	»	30 49	»	30 34	30 24—30 49	17	11
$C$	$\frac{3}{11}$	»	34 23	»	34 44	34 30—34 50	18	9
$D$	$\frac{3}{10}$	»	33 54	»	33 36	33 20—33 54	7	4
$E$	$\frac{5}{16}$	»	34 57	»	34 57	34 20—35 20	12	10
$F$	$\frac{1}{3}$	»	36 42	»	36 54	—	—	3
$G$	$\frac{5}{13}$	»	40 46	»	40 48	40 40—40 56	9	6
$H$	$\frac{2}{5}$	»	44 49	»	44 40	44 25—44 58	13	8
$e$	$\frac{1}{2}$	»	48 42	»	48 4	47 54—48 44	5	5
$I$	$\frac{8}{11}$	»	58 25	»	58 24	58 18—58 24	5	5
$J$	$\frac{7}{8}$	»	62 56	»	62 54	62 43—62 58	5	3
$g$	4	»	65 54	»	65 53	65 48—65 57	4	3
$L$	$\frac{5}{4}$	»	70 49	»	70 22	69 56—70 40	10	5
$M$	$\frac{4}{3}$	»	74 28	»	74 23	74 10—74 35	3	2
$h$	$\frac{3}{2}$	»	73 24	»	73 35	73 27—73 45	12	6
$N$	$\frac{11}{6}$	»	76 46	»	76 48	76 43—76 28	6	6
$k$	2	»	77 24	»	77 27	77 14—77 35	16	10
$P$	$\frac{11}{4}$	»	80 46	»	80 52	80 50—80 54	4	4
$S$	3	»	84 34	»	84 40	84 32—84 54	8	4
$Q$	$\frac{10}{3}$	»	82 22	»	82 17	82 4—82 25	6	5
$R$	4	»	83 37	»	83 32	83 22—83 45	15	8

	$G_2$	Berechnet:		Gemessen, Mittel:		Grenzen:	Zahl der Flächen:	Zahl der Krystalle:
		$\varphi$	$\varrho$	$\varphi$	$\varrho$	$\varrho$		
$T$	5	30° 0'	84° 53'	30° 0'	84° 53'	84° 34'—85° 9'	37	14
$V$	6	"	85 44	"	85 39	85 21—85 58	12	6
$\beta$	$-\frac{1}{15}$	-30° 0'	30 49	-30° 0'	30 44	30 28—30 56	12	8
$\gamma$	$-\frac{2}{7}$	"	32 35	"	32 29	32 20—32 41	13	8
$\delta$	$-\frac{3}{10}$	"	33 51	"	33 45	33 22—34 34	27	19
$\varepsilon$	$-\frac{9}{25}$	"	38 50	"	38 47	38 25—39 2	32	23
$d$	$-\frac{3}{8}$	"	39 59	"	40 2	39 53—40 21	2	1
$\zeta$	$-\frac{1}{2}$	"	48 12	"	47 54	47 47—48 0	5	5
$\theta$	$-\frac{5}{8}$	"	54 25	"	54 35	54 13—54 52	5	4
$f$	$-\frac{3}{4}$	"	59 12	"	59 44	—	3	3
$\eta$	$-\frac{6}{5}$	"	69 34	"	69 47	69 42—69 52	2	1
$\lambda$	$-\frac{5}{4}$	"	70 49	"	70 39	70 26—70 53	3	1
$\mu$	-2	"	77 24	"	77 23	77 0—78 0	20	10
$\pi$	$-\frac{5}{2}$	"	79 52	"	80 2	79 45—80 25	30	16
$\sigma$	-3	"	81 31	"	81 42	81 24—81 55	24	11
$\varphi$	$-\frac{7}{2}$	"	82 43	"	82 55	82 53—82 58	5	4
$\varrho$	-4	"	83 37	"	83 32	83 23—83 48	5	4
$\psi$	-5	"	84 53	"	84 36	84 17—84 50	7	5
$\omega$	-6	"	85 40	"	85 38	85 5—86 0	4	3
$x$	$\frac{18}{5} \frac{9}{5}$	19° 6'	80 46	—	—	—	—	—
$y$	$\frac{8}{11} \frac{2}{11}$	40 53	47 5	40° 38'	47 4	—	2	1

Optische Eigenschaften des Parisits. Unter dem Mikroskop erscheinen die kleinsten Krystalle oder Bruchstücke sehr blaßgelb bis farblos und zeigen einen schwachen Pleochroismus. Für Krystalle von  $\frac{1}{2}$  mm Dicke ist  $\omega$  hellgelb, oft mit bräunlichem Ton;  $\varepsilon$  ist goldgelb. Die Absorption ist  $\omega$  wenig größer als  $\varepsilon$ . Für Krystalle von 1 mm Dicke ist der Dichroismus und die Absorption nur wenig größer. Bei Eintritt von Zersetzung zeigen die Krystalle staubartige Einschlüsse, sind weniger durchsichtig und zeigen oft einen bräunlichen oder bräunlichroten Fleck.

Die Brechungsindices wurden nach der Eintauchmethode in einer Baryum-Mercurijodidlösung bestimmt. Die Bestimmungen wurden mit einer Zahl vollständig klarer, kleiner Krystalle ausgeführt, die eine gleichmäßige Entwicklung der Prismenzone zeigten; auch ein größerer Krystall (1,5 mm Durchmesser) mit guter basaler Endfläche wurde dazu benutzt; diese machte es möglich, den Krystall zu orientieren und einen Schliff parallel der Prismenaxe herzustellen. Die Bestimmung der Indices aus diesem Krystall mittels des Abbe-Refractometers mißlang jedoch, weil der Schnitt zu klein und zu wenig durchsichtig war. Die feinen Streifungen parallel der von der Basis und dem Prisma gebildeten Kante traten sehr scharf unter dem

Mikroskop hervor und machten es möglich, die Krystalle mit großer Genauigkeit auf dem Mikroskoptisch zu orientieren. Die mit Natriumlicht erhaltenen Werte sind unten wiedergegeben, zugleich mit jenen, die ehemals für Parisit (Sénarmont) und für Synchisit (Flink) gefunden wurden.

	Parisit, Quincy. Warren:	Parisit, Muso. Sénarmont:	Synchisit, Grönland. Flink:
$\varepsilon$	$= 1,757$	1,670	1,7701
$\omega$	$= 1,676 (\pm 0,002)$	1,569	1,6742
$\varepsilon - \omega$	$= 0,081$	0,103	0,0959

Der Parisit von Montana, der von Penfield und Warren analysiert und beschrieben wurde (l. c.), auch Krystalle vom Muso-Tale aus der Mineraliensammlung der Harvard-Universität prüften wir nach der Eintauchmethode. Ihre Indices stimmten mit jenen des Parisits vom Quincy überein. Die älteren für das Mineral vom Muso angegebenen Werte scheinen ganz falsch zu sein. Parisit und Synchisit haben für  $\omega$  fast identische Indices. Beim außerordentlichen Strahl beträgt die Differenz 0,0434. Obwohl der außerordentliche Strahl für das Quincy-Mineral wahrscheinlich nicht so genau bestimmt ist als der Wert für den ordentlichen, kann der Fehler kaum 0,0434 betragen und der Unterschied der beiden Mineralien für diese Constante ist vielleicht wirklich vorhanden.

Chemische Zusammensetzung des Parisits. Ungefähr ein Kilo des feinkörnigen Materials von der lockeren Außenschicht der inneren Drusen wurde gewaschen und mittels Siebe, einem Elektromagnet und schweren Lösungen fractioniert; die letzte Fraction, ungefähr zehn Gramm, bestand zum größten Teil aus Parisit, gemischt mit mehr oder weniger Aegirin, Anatas, Feldspat und Quarz. Davon wurden ungefähr drei Gramm hellgelber oder bernsteinfarbiger Krystalle mit der Hand unter einer kräftigen Lupe getrennt. Abgesehen von einem unbedeutenden Fleck in einigen Krystallen waren die einzigen unter dem Mikroskop sichtbaren Verunreinigungen winzige anhängende Körner von Anatas und Aegirin, die kaum mehr als eine Spur ausmachten.

Eine Teilanalyse wurde auch von einigen sorgfältig ausgewählten Krystallbruchstücken von Parisit vom Muso Valley gemacht; das Material stammte aus der Mineraliensammlung der Harvard-Universität. Diese Analyse sollte als Controle dienen für die früher von Warren an Krystallen des Muso-Minerals aus der Brush-Sammlung gemachten Analysen.

Die Analysen wurden doppelt gemacht und stimmten genau überein. Die Erden trennten wir vom Kalk durch Fällung mit Ammoniak nach der vollständigen Entfernung des Fluors durch Eindampfen und Abrauchen mit Schwefelsäure, um sicher zu sein, daß keine Fluoride mit den Erdhydroxyden gefällt wurden. Das Cer wurde vom Lanthan und Didym ge-



trennt durch Fällung des Cers mit Chlor in Kaliumhydroxydlösung, eine Abweichung von der in den früheren Analysen der Mineralien von Muso und Montana angewandten Methode. Alle Filtrate von Oxalatniederschlägen der Erden wurden untersucht, um ungefällte Erden nicht zu übersehen, eine notwendige Vorsicht, wie dies Hillebrand und andere gezeigt haben. Die Resultate dieser Analysen sind unten angegeben und damit zum Vergleich die älteren Analysen von Parisit, wie auch die Analysen von Synchisit und Cordylit.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
	Montana.	Muso.	Muso.	Quincy.	Muso.	Synchisit.	Synchisit <sup>1)</sup> .	Cordylit <sup>2)</sup> .
	Analysiert von Warren.	Analysiert von Warren.			Damour Flink.			Mauzelius.
	1899	1899	1910	1910	u. Deville:	Grönland:		
Sp.Gew.	4,128	4,302		4,320	4,358	3,902	3,900	4,34
CO <sub>2</sub>	22,93	24,22	24,34	24,16	23,48	26,54	25,99	23,47
Fluor	5,90	6,82	—	6,58	5,55	5,82	5,04	4,87
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,14	30,67	29,92	30,94	44,21	28,14	21,98	23,72
(LaDi) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,46	29,74	28,75	27,31	18,00	22,88	28,67	25,67
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Spur	Spur	—	Spur	—	1,23	1,18	Spur
ThO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	0,30	0,30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,80	0,25	—	0,32	—	—	—	—
FeO	—	—	—	—	—	—	0,11	1,43
CaO	10,98	10,70	11,50	11,40	10,10	17,13	16,63	1,91
SrO	—	—	—	Spur	—	—	—	—
BaO	—	—	—	—	—	—	—	17,30
Na <sub>2</sub> O	0,69	0,20	0,30	0,30	—	0,19	—	—
K <sub>2</sub> O	0,19	0,10	0,22	0,20	—	0,12	—	—
H <sub>2</sub> O	0,26	0,10	—	Spur	—	—	2,10	0,80
Gangart	6,13 (Diff.)	—	—	1,02	—	—	—	2,58
	102,48	102,65		102,21	101,34	102,05	102,00	102,05
O-2F	2,48	2,87		2,76	2,34	2,45	2,12	2,05
Sa.	100,00	99,78		99,45	99,00	99,60	99,88	100,00

## Molekularverhältnisse:

	CO <sub>2</sub>	F	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO oder CO <sub>2</sub>	F	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
1. Montana	0,550	0,310	0,166	0,196	= 3	1,79	0,96 : 1,13
2. Muso, 1899	0,550	0,359	0,183	0,191	= 3	1,96	1,01 : 1,04
3. Muso, 1910	0,553		0,178	0,203	= 3		0,97 : 1,10
4. Quincy	0,549	0,345	0,178	0,205	= 3	1,88	0,97 : 1,11

1) Etwas verändertes und unreines Material. H<sub>2</sub>O 2,10; 1,56, ausgetrieben bei 1000.

2) Spärliches, unreines und vielleicht etwas verändertes Material.

	$CO_2$	$F$	$R_2O_3$	$CaO$ oder $CO_2$	$F$	$R_2O_3$	$CaO$
5. Muso, D. u. D.	0,553	0,292	0,187	0,180	= 3	4,65	1,05 : 1,01
6. Synchisit, Flink	0,603	0,306	0,160	0,306	= 3	4,52	0,79 : 1,52 oder = 4 : 2,02 : 1,06 : 2,02
7. Synchisit, Mauzelius	0,590	0,265	0,189	0,298	= 3	4,34	0,96 : 1,56 oder = 4 : 4,78 : 1,22 : 1,00
8. Cordylit	0,533	0,256	0,184	0,148	= 3	4,44	1,01 : 1,00

Für Synchisit sind die von Flink's Analysen abgeleiteten Verhältnisse genau:  $CO_2 : F : R_2O_3 : CaO = 4 : 2 : 4 : 2$ . Dies führt zu der von Flink angegebenen Formel  $(RF)_2Ca_2(CO_3)_4$ . Die Analysen von Mauzelius<sup>1)</sup>, obgleich mit wenig zufriedenstellendem Material gemacht, führen zu derselben Formel. Darnach scheint es, daß die Formel des Synchisits, wie sie von Flink bestimmt wurde, sich von der des Parisits dadurch unterscheidet, daß erstere genau ein Molekül mehr Calciumcarbonat enthält. Um die chemische Zusammensetzung des Parisits und Synchisits identisch zu gestalten, ist eine Änderung von 2,3 %  $CO_2$  und 6 %  $CaO$  erforderlich. Sie entsprächen unzulässigen Fehlern in der Bestimmung zweier Bestandteile, die mit großer Genauigkeit bestimmt werden können. Kleine Unterschiede in den Verhältnissen der seltenen Erdoxyde sind in Mineralien von verschiedenen Fundorten zu erwarten. In der Tat würden nicht zu bedeutende analytische Fehler bei der Bestimmung der Erden die Verhältnisse nicht ernstlich beeinflussen wegen des hohen Molekulargewichtes dieser Oxyde. Die nahe Übereinstimmung der Kalk- und Kohlendioxydbestimmungen des Parisits von Muso, Montana und Quincy (in allen zehn gemachten Bestimmungen) lassen uns großes Vertrauen setzen auf ihre Genauigkeit als auch die Richtigkeit der Formel, die für das Mineral von diesen Fundorten abgeleitet wurde.

Bei der Erörterung der Analysen von Tschernik über den Parisit von der Mandschurei ist es für uns ein Nachteil, daß die Abhandlung ausführlich nur russisch erschien. Jedoch stimmen die aus seinen Analysen abgeleiteten Molekularverhältnisse nicht mit unseren für Parisit und Synchisit gegebenen Verhältnissen überein. Sie sind complicierter, da alle drei Analysen viel Wasser ergaben und die von Tschernik analysierten Krystalle wechselnde und zonare Beschaffenheit aufweisen, so vermuten wir sehr, daß das Material bedeutender Änderung in der Zusammensetzung unterlegen ist.

**Beziehung zwischen Synchisit und Parisit.** Der Synchisit von Flink unterscheidet sich in vieler Hinsicht nur wenig von Parisit, und in der Tat beschrieb Nordenskiöld<sup>2)</sup> ihn, allerdings an ungenügendem Material, als

1) Bull. of the Geol. Inst. of Upsala 1900, 5, 81. Ausz. diese Zeitschr. 36, 496.

2) Geol. Fören. Förh. 1894, 16, 338. Ausz. diese Zeitschr. 26, 83.

Parisit. Im Hinblick auf unsere Ergebnisse besteht wohl kein großer Unterschied zwischen beiden Substanzen, und Synchisit ist wahrscheinlich mit Parisit synonym.

Synchisit krystallisiert rhomboëdrisch mit Formen, die nur eine angenäherte Messung gestatten, auf Grund deren sie auf die Parisitaxen bezogen wurden. Am Parisit fand man jetzt diese rhomboëdrischen Formen, aber die neue für den letzteren gewählte Stellung erfordert eine Umrechnung der von Flink angegebenen Symbole. Dies geschah in der folgenden Tabelle. Für Synchisit gab Flink keine gemessenen Winkel an, sondern nur diejenigen des Parisits, welche den gemessenen Winkeln am nächsten kamen. Diese sind hier für Synchisit wiedergegeben.

Synchisit, Flink:      Gleichwertig Parisit, Palache u. Warren:

$\varrho$		$\varrho$	
$c\{0004\}$		$c\{0004\}$	
$m\{10\bar{1}0\}$		$m\{10\bar{1}0\}$	
$n\{11\bar{2}0\}$		$a\{11\bar{2}0\}$	
$\alpha\{11\bar{2}1\}$	$81^{\circ}33'$	$\alpha\{5.5.\bar{1}0.3\}$	$81^{\circ}42'$
$t\{20\bar{2}9\}$	$40\ 48$	$d\{03\bar{3}8\}$	$39\ 59$
$r\{20\bar{2}3\}$	$68\ 53$	$\eta\{06\bar{6}5\}$	$69\ 34$
$v\{30\bar{3}4\}$	$71\ 4$	$\lambda\{05\bar{5}4\}$	$70\ 49$
$p\{10\bar{1}1\}$	$75\ 34$	$\{05\bar{5}3\}$	nicht gefunden $74\ 59$
$s\{40\bar{4}3\}$	$79\ 5$	$\{07\bar{7}3\}$	» » $79\ 9$
$\alpha\{30\bar{3}2\}$	$80\ 43$	$\pi\{05\bar{5}2\}$	$79\ 52$
$i\{01\bar{1}5\}$	$37\ 51$	$F\{10\bar{1}3\}$	$36\ 42$
$u\{02\bar{2}9\}$	$40\ 48$	$G\{5.0.5.13\}$	$40\ 46$
$q\{01\bar{1}2\}$	$62\ 46$	$J\{70\bar{7}8\}$	$62\ 56$
$y\{03\bar{3}4\}$	$71\ 4$	$M\{40\bar{4}3\}$	$71\ 28$
$\beta\{03\bar{3}2\}$	$80\ 43$	$P\{11.0.\bar{1}1.4\}$	$80\ 46$
$\gamma\{03\bar{3}1\}$	$85\ 6$	$T\{50\bar{5}1\}$	$80\ 53$

Die Formenreihe von Synchisit stimmt mit derjenigen des Parisits überein. Da beide rhomboëdrisch sind, können die Formen nicht unterschieden werden. Die neue Untersuchung der optischen Constanten von Parisit ergab für beide Substanzen ziemlich gleiche Werte. Parisit besitzt dieselbe Spaltbarkeit, die Flink für Synchisit charakteristisch angibt. Die Spaltbarkeit beider nach der Basis ist nur an verwitterten Stücken vorhanden; die frischen Mineralien zeigen muscheligen Bruch.

So bleiben nur zwei merkliche Unterschiede zwischen beiden Substanzen übrig; Synchisit hat ein etwas geringeres spezifisches Gewicht und enthält genau ein Molekül  $\text{CaCO}_3$  mehr als Parisit. Dieser große Unterschied in der Zusammensetzung kann kaum auf analytischen Irrtümern beruhen; andererseits glauben wir nicht, daß zwei Substanzen mit so tiefgehender

chemischer Verschiedenheit sich so sehr in allen ihren physikalischen Eigenschaften gleichen können. Im Folgenden sei eine Deutung versucht.

Flink constatiert, daß viele Synchisitkrystalle innen einen Kern zeigen und in Formen und Glanz und anderen optischen Eigenschaften von den kleineren Krystallen sich unterscheiden. Diese Erscheinung bezieht sich auf größere Krystalle. Angaben über die Beschaffenheit des Analysenmaterials fehlen. Ist es nicht gerechtfertigt, wenn wir glauben, daß der große Gehalt an Calciumcarbonat von den Zersetzungsproducten herrührt? Die Zersetzung erniedrigt ohne Zweifel das spezifische Gewicht, sodaß auch dieser Differenz Rechnung getragen wäre. Eine neue Analyse mit vollständig frischem Material kann diese Frage allein entscheiden.

## B.

### Mikroclin.

Der Mikroclin, in wohlausgebildeten Krystallen vom Aussehen des Orthoklas, kommt in großer Menge in dem porösen Material in der Nähe der großen inneren Druse vor. Die Krystalle sind zum Teil winzige Kryställchen, zum Teil erreichen sie  $2\frac{1}{2}$  cm im Durchmesser; der Habitus ist sehr constant, würfelförmig infolge der vorherrschenden Ausbildung von Basis, Klinopinakoid und Orthodoma; die sonst noch beobachteten Formen, das Prisma und die primäre Pyramide, sind untergeordnet. Die Flächen sind glatt und geben ziemlich gute Reflexe. Zwillingsbildung nach dem Albitgesetz ist mikroskopisch immer zu erkennen, aber nicht makroskopisch; dadurch wird der Habitus der Krystalle deutlich monoklin. Die erhaltenen Messungen nähern sich den Winkelwerten des Orthoklas. An einigen Stücken sind Bavenoer Zwillinge gut ausgebildet, aber die meisten Krystalle sind in Gruppen angeordnet ohne erkennbare, bestimmte Beziehungen der einzelnen Individuen zueinander. Der Mikroclin ist weiß bis blaßelfenbeinfarbig. Auf den Flächen des Prismas findet man oft einen secundären Überzug farblosen, glasigen Feldspats in paralleler Stellung zum Hauptkrystall. Unter dem Mikroskop erscheint derselbe als Mikroclin, obgleich er äußerlich einer Anwachsung von Albit gleicht, die so allgemein am Orthoklas vieler Fundorte auftritt.

Orientierte Schiffe frei entwickelter Krystalle der Drusenwand und einiger anderer größerer Krystalle zeigen, daß die Zwillinge des Mikroklins nur dem Albitgesetz angehören. Darum besitzt er auch nicht die für Mikroclin im allgemeinen so charakteristische Gitterstruktur. In Basalschnitten sind die Zwillinge sehr fein polysynthetisch. Die einzelnen Lamellen erscheinen als etwas verlängerte Streifen, parallel zu {040}. Ihre Grenzen sind in der Regel nicht scharf. Die zwei Arten von Lamellen löschen symmetrisch zur Zwillingsebene unter einem Winkel von  $46^{\circ}$



(Mittel aus 12 Messungen) aus. Die späteren klareren Fortwachsungen sind parallel dem Mutterkrystall und ihre Zwillingslamellen sind oft länger und schärfer abgegrenzt. In den kleinen Mikroklinkrystallen aus dem feinkörnigen Teil des Ganges ist die Zwillingslamellierung gewöhnlich schärfer ausgeprägt. Als Mittel aus zehn Messungen ergab sich die Auslöschung in Schliffen parallel  $\{010\}$  zu  $5^\circ$ . Taf. VI, Fig. 6 ist nach einer Mikrophotographie (Vergröß. c. 100 f.) eines Basalschnittes eines dieser Mikroklinkrystalle aus der Druse zwischen gekreuzten Nicols, wobei ein System sich in der Dunkelstellung befindet, Taf. VI, Fig. 7 die eines annähernd basalen Schnittes eines kleinen Mikroklinkrystalles in einem Dünnschliff aus einer feinkörnigen Partie, in derselben Weise dargestellt (c. 45 f. Vergrößerung).

### Riebeckit.

Der Riebeckit bildet langgestreckte prismatische Individuen. Er ist schwarz, besitzt eine glänzende Spaltfläche und ist in der gröber gekörnnten Hauptmasse der Pegmatitgänge zerstreut. Begleitminerale sind Quarz, Mikroklin-Albit-Mikroperthit und Aegirin, untergeordnet Zirkon, Fluorit und Ilmenit. Der Größe nach variiert er zwischen ganz kleinen Individuen und solchen von 1 oder 2 cm Durchmesser und 40 oder 44 cm Länge. 4 cm dicke und 5 oder 6 cm lange Individuen sind nicht selten. Die Krystalle sind vorwiegend begrenzt vom Klinopinakoid und primären Prisma. Sie sind meist mehr oder weniger mit dem sie umgebenden Mineral verwachsen. Endflächen wurden nicht bemerkt. Messungen an zwei Individuen ergaben für das Spaltungsprisma den identischen Wert  $55^\circ 5'$ , ein Winkel, der bedeutend kleiner ist als der der gewöhnlichen Hornblende mit  $55^\circ 49'$ . Das Mineral ist immer mehr oder weniger mit Aegirin verwachsen. Obgleich der Riebeckit unorientierte Körner von Aegirin enthält, sind bei der gewöhnlichen Verwachsung die Prismenaxen beider Mineralien parallel. Der größte Teil des Aegirins ist an den Seiten und Enden der Riebeckitkrystalle concentriert, oder lamellar in sie eingelagert oder endlich sie ganz verdrängend. Der Riebeckit enthält häufig bedeutende Mengen eines schwarzen Staubes, der oft in Wellenlinien angeordnet ist, als auch größere Körner schwarzer Oxyde, meist Ilmenit. Gelegentlich sind Körner von Feldspat, Fluorit und Zirkon eingeschlossen, manchmal einzeln oder Partien von verschiedener Größe.

Optische Eigenschaften. Die dunkle Farbe und starke Absorption des Minerals erschwert die genaue Bestimmung seiner optischen Eigenschaften sehr, umsomehr als es sich nach vielen Versuchen unmöglich zeigte, vollständig zufriedenstellende Schliffe quer zur Spaltbarkeit herzustellen. Dies rührt von seiner hohen Sprödigkeit her. Die folgenden Eigenschaften ergaben sich durch die Untersuchung feinerzerquetschten Materials und von Dünnschliffen:

Schwingung fast parallel $c = a$ . Für Schnitte von 0,03 oder weniger Millimeter Dicke ist das Mineral tief blau bis bläulich, schmutzig grün. Bei einer Dicke von über 0,03 mm fast oder ganz schwarz.	$b = c$ .	$a = b$ .
	Bei einer Dicke von 0,03 mm sehr dunkel schmutzig grün bis schwarz.	Bei einer Dicke unter 0,03 mm gelb. Für 0,03 mm Dicke und darüber braun gelb mit grünlichem Ton.

Absorption  $a < c$ , viel größer als  $b$ . Bei vielen zwischen (400) und (010) gelegenen Schnitten sieht man ein besonders mattes Graulichblau. Dies gilt besonders für dünne Spaltungsstücke. In vielen Schnitten parallel dem Klinopinakoid beobachteten wir eine nicht ganz einheitliche Verteilung der Farbe. Das Blau trat in Streifen parallel oder quer zur Spaltbarkeit auf, eine Erscheinung, die anscheinend durch winzige Risse, längs deren geringe chemische Änderungen stattgefunden haben, zu erklären ist. Der übrige Teil des Schnittes war in solchen Fällen mattgrün. In dem Riebeckit aus den Pegmatiten scheint eine solche Variation der Farbe nicht mit einem wesentlichen Wechsel in der chemischen Zusammensetzung verbunden zu sein. Sehr dünne Spaltungsstücke zeigen mit dem Rot erster Ordnung immer einen negativen Charakter der Zone. Die Auslöschung auf (010) beträgt nicht mehr als  $4^\circ$  oder  $5^\circ$ , auf der prismatischen Spaltfläche gemessen. Durch die starke natürliche Färbung des Minerals ist die genaue Messung der Auslöschung erschwert. Wir erhielten einen einzigen zur Prismenaxe senkrechten Schnitt, der dünn genug war, um bei starker Beleuchtung im convergenten Licht eine schwache, zweiaxige Interferenzfigur zu zeigen. Bei der Drehung des Schnittes verschwinden die Hyperbeln aus dem Gesichtsfeld und deuten somit einen großen Axenwinkel an. Die Axenebene ist senkrecht zu (010). Durch (010) sieht man die zweite Bisectrix, wobei die Axenebene parallel den Spaltungsrisen liegt. Die Hyperbeln dieses Schnittes sind schwach rot oder blau gefärbt; auch Büschel in beliebigen Schnitten sind stark rot oder blau gefärbt. Sie deuten eine starke Dispersion an, deren genauer Charakter noch nicht bestimmt ist. Nach obigem scheint die Axenebene in diesem Riebeckit senkrecht auf  $b$  (010) zu sein, eine für eine Hornblende ungewöhnliche Erscheinung. Dagegen ist erste Bisectrix gegen  $c$  nicht über  $4^\circ$  oder  $5^\circ$  geneigt, und ist negativ.

Nach der Immersionsmethode ergab sich eine Lichtbrechung für gelbes Licht zu 1,695 (Natriumlicht).

Chemische Zusammensetzung. Zur chemischen Analyse verwendeten wir einen einzigen großen Krystall, der ungewöhnlich frei von Verunreinigungen zu sein schien. Er wurde zerbrochen und das Pulver äußerst

sorgfältig unter einer kräftigen Lupe ausgesucht. Unter dem Mikroskop erschien das Material ziemlich frei von Veränderungen und Einschlüssen, mit Ausnahme unvermeidlichen schwarzen Staubes und einiger schwarzer Oxydpartikeln, als auch Spuren von Aegirin und Mikroklin. Das Mittel aus zwei ziemlich übereinstimmenden Analysen ist:

		Molekularverhältnisse:	
Spec. Gew.	3,394	—	
$SiO_2$	51,79	0,863	
$TiO_2$	1,28	0,045	
$Al_2O_3$	0,68		
$Fe_2O_3$	44,54	0,097	
$FeO$	24,43		
$MnO$	1,15		
$CaO$	1,28	0,337	
$MgO$	0,40		
$Na_2O$	6,16		
$K_2O$	1,10	0,444	
$H_2O - 115^\circ$	0,10		
$H_2O + 115^\circ$	1,30	0,082	
$F$	0,20		
Summe	404,08		
Minus $O=2F$	0,09		
	400,99		

Die Summe ist etwas hoch, ein Fehler, der in einer langen Silicat-analyse fast oder ganz unvermeidlich ist, zumal wenn sie im Sommer bei geöffneten Fenstern in einem Laboratorium ausgeführt wird, das in einem überaus dunstigen Teil einer großen Stadt gelegen ist. Wenn man  $TiO_2$  mit einem entsprechenden Teil von  $FeO$ , als Ilmenit, abrechnet, ergeben sich aus der Analyse als Molekularverhältnisse:  $SiO_2 : RO : (R_2O_3 + R_2O + H_2O) = 8 : 0,9 : 4,76$ .

Daraus ergibt sich  $Na_2Fe_2Si_4O_{12} = 0,582 : R_4Si_4O_{12} = 0,834 : SiO_2$  (Rest) = 0,058. Bedeutend ist der Überschuß an Kieselsäure, für den man keine vollständige Erklärung finden kann. In dem analysierten Material war wenig Feldspat, vielleicht auch ganz wenig Quarz. Wenn man das Aluminiumoxyd unberücksichtigt läßt und mit einem entsprechenden Betrag an Kali und Kieselsäure als Mikroklin vereinigt, wird der Kieselsäureüberschuß bedeutend kleiner. Die Molekularverhältnisse des Metasilicates werden dann zufriedenstellender. Der ziemlich hohe Betrag an Kali scheint auf einem Irrtum zu beruhen.

Der Riebeckit von Quincy wurde schon mit anderen Varietäten des

Minerals verglichen<sup>1)</sup>. Auf den verhältnismäßig niederen  $Fe_2O_3$ -Gehalt und den hohen  $FeO$ -Gehalt sei noch hingewiesen. Unser Vorkommen enthält nur 42% des  $Na_2Fe_2Si_4O_{12}$ -Moleküls, stimmt somit ziemlich genau mit dem Riebeckit von Colorado überein, den König<sup>2)</sup> beschrieb; ebenso mit dem von Pirsson beschriebenen Mineral vom Red Hill, New Hampshire, und demjenigen von Washington<sup>3)</sup>, dessen Krystalle 43 und 44% des  $Na_2Fe_2Si_4O_{12}$ -Moleküls enthielten. Aber wesentlich unterscheidet sich unser Mineral von dem Riebeckit von Socotra, den Sauer<sup>4)</sup> analysierte. Dieser enthält 68 bis 69% des obigen Moleküls. In gleicher Weise entspricht unser Mineral auch ganz genau mehreren Krokydolithen, deren Analysen Dana<sup>5)</sup> angibt. Diese Übereinstimmung ist besonders für uns von Interesse, weil in der Hauptdruse der Pegmatite, in der der Riebeckit sich findet, häufig feine schwarze Nadeln amphibolähnlicher Krokydolithe vorkommen. Diese Krystalle scheinen, wenn sie nicht identisch in der Zusammensetzung mit dem Riebeckit sind, diesem doch sehr nahe zu stehen.

### Aegirin.

Der Aegirin der centralen Druse ist ebenfalls prismatisch entwickelt, bisweilen und besonders in kleineren Krystallen mit deutlichen und meßbaren Endflächen. Jedoch zeigen selbst die besten Krystalle Facettierung und Krümmung eines Teiles der Endflächen, besonders der stark zur Verticalaxe geneigten. Die Flächen der Prismenzone sind im allgemeinen eben. Hinreichend genaue Messungen zeigten, daß diese Krystalle in zufriedenstellender Weise auf die Brögger'schen Axenelemente des Aegirins bezogen werden können. In der Regel ist die Qualität der Flächen umso besser, je kleiner die Krystalle sind; die besten Krystalle waren winzige Nadeln von hellgrüner Farbe. Größere Krystalle sind dunkelgrün bis schwärzlichgrün. Sie kommen oft in subparallelen Gruppen, in Garben- oder Rosettenformen vor. Viele zeigen mehr oder weniger ausgeheilte Risse und ungewöhnliche Biegungen.

Zwillingsbildung nach dem Orthopinakoid ist bei größeren Krystallen immer vorhanden, aber beständig von Rundungen und Unregelmäßigkeiten der Endflächen begleitet, sodaß eine Messung ganz ausgeschlossen ist. Die Basis fehlte. Die Formenreihe gleicht vielmehr der des Augits als jener, die typisch für Aegirin oder Akmit ist. Von den Formen, die Brögger für sein Vorkommen als charakteristisch angibt, fanden wir keine. Mehrere

1) Proc. Amer. Acad. Arts and Sc. 1914.

2) Diese Zeitschr. 1877, 1, 480.

3) Amer. Journ. Sci. 1907, 23, 439.

4) Zeitschr. d. geol. Ges. 1888, 40, 138. Ausz. diese Zeitschr. 18, 428.

5) Dana's System of Min. S. 400.



der von uns bestimmten Formen sind am Aegirin bisher nicht beobachtet worden. Nach den Analysen scheint unser Aegirin dem theoretischen Aegirinmolekül  $Na_2Fe_2Si_4O_{12}$  näher zu stehen als irgendein vorher beschriebenes Vorkommen. Daher es geeignet sein dürfte, die Winkel der Formen auf Grund des aus unseren Messungen abgeleiteten Axenverhältnisses zu berechnen, wie es in der folgenden Tabelle geschehen ist.

Das Axenverhältnis der ersten Zeile ist aus 50 Flächen von sechs Formen an acht Krystallen berechnet worden. Zum Vergleiche folgen die Verhältnisse von Aegirin und Akmit, die Brögger bestimmte:

	$a : b : c$	$\beta$
Aegirin, Quincy	4,4044 : 1 : 0,6043	72° 27'
Aegirin, Norwegen, Brögger	4,0975 : 1 : 0,6009	73 9
Akmit	4,0996 : 1 : 0,6042	73 44

Winkeltabelle des Aegirins, Quincy.

$$p_0 = 0,5472, \quad q_0 = 0,5762, \quad e = 0,3045, \quad \mu = 72^\circ 27'.$$

		Berechnet:		Gemessen:		Grenzen:		Zahl der Flächen:	Qualität:
		$\varphi$	$\varrho$	$\varphi$	$\varrho$				
$a$	400	90° 0'	90° 0'	89° 57'	90° 0'	89° 37'—90° 4'		5	schlecht
$b$	040	0 0	90 0	0 37	90 0	—		4	>
$m$	440	43 35	90 0	43 33	90 0	43 0—43 55		27	gut
$f$	340	70 42	90 0	70 26	90 0	69 56—70 56		5	schlecht
$u$	444	55 50	47 6	55 54	47 8	55 47—56 46		44	gut
						46 54—47 34			
$s$	444	-23 45	33 20	-23 40	33 24	—		4	schön
$w$	334	48 24	69 52	48 29	69 50	47 45—49 43		4	schlecht
						69 36—70 0			
$\lambda$	334	-37 47	66 27	-37 46	66 42	—		4	>
$\delta$	554	46 34	77 40	44 46	77 57	44 2—45 34		2 s.	>
						77 30—78 25			
$r$	442	-5 32	46 53	-5 54	46 50	5 46—6 49		5	gut
						46 40—46 57			
$s$	344	-66 44	56 50	-66 40	56 45	66 37—66 44		2 s.	schlecht
$d$	434	26 9	63 39	26 40	63 48	26 49—26 52		3	gut
						63 34—64 3			

Die Formen {334}, {554}, {442} und {434} sind für Aegirin neu, obgleich sie alle am Augit bekannt sind. Den Habitus der Aegirinkrystalle von Quincy zeigten die Fig. 8 und 9.

Optische Beschreibung. Kleine Krystalle oder Bruchstücke von Krystallen zeigen unter dem Mikroskop den folgenden Pleochroismus:  $\alpha$  = blaß- bis tiefgrün, manchmal mit schwachbläulichem Ton. Die

Farbe variiert natürlich mit der Dicke, aber auch sehr stark in ein und demselben Krystall. In der Tat kommt es vor, daß Teile eines Krystalls sehr schwachgrün bis fast farblos sind; andere Krystalle sind wiederum im Mittel dunkelgrün, ohne daß sie jedoch irgend eine andere wahrnehmbare optische Variation zeigen.

b = schwach gelblichgrün bis fast farblos.

c = schwach gelb bis gelblich grün; fast farblos.

Manche Krystalle zeigen überall oder an einer Stelle einen bräunlich-gelben Ton. Wir erklärten dies meist durch das Vorhandensein schwarzer Oxyd- (Ilmenit-)körner und glaubten, daß jene Stellen Pigmentflecke von eisenartigem Charakter waren. Endlich war die Verteilung der bräunlichen oder rötlichen Töne keine regelmäßige. Die Auslöschungswinkel von  $a : c$  beträgt  $60^\circ$ . Die übrigen optischen Charaktere scheinen für Aegirin nicht neu zu sein.

Chemische Zusammensetzung. Geeignetes Material zur Analyse konnten wir nur sehr schwierig erhalten, da der Aegirin fast immer mit anderen Mineralien verunreinigt ist. Mittels des Magneten und schwerer Lösungen, sowie durch sorgfältiges Aussuchen unter dem Mikroskop wurden endlich 3 g des Materials erhalten, die nur mit ein wenig Ilmenit, einer Spur Anatas und Quarz verunreinigt waren. Das Mittel der beiden ausgeführten Analysen ist folgendes:

Molekularverhältnisse:			
$SiO_2$	51,73	0,862	0,862
$TiO_2$	0,64	0,008	0,008
$Al_2O_3$	1,91	0,018	0,217
$Fe_2O_3$	31,86	0,199	
$FeO$	0,87	0,012	0,226
$MnO$	0,60	0,008	
$CaO$	0,87	0,015	
$MgO$	0,14	0,003	
$Na_2O$	11,43	0,184	
$K_2O$	0,40	0,004	
$H_2O$	0,20		
F	keines		
Summe	100,65	(Analysiert von Warren.)	
Spec. Gewicht bei 25° C. = 3,499.			

Obleich ein Teil der Titansäure wahrscheinlich als  $TiO_2$  (Anatas) vorhanden war, ist der größte Teil davon mit  $RO$  als Ilmenit verbunden. Nach Abzug der Titansäure und des entsprechenden Betrages von  $RO$  als Ilmenit ergaben sich die Verhältnisse:  $SiO_2 = 0,862 : R_2O_3 = 0,217 : (RO + R_2O) = 0,218$  oder  $SiO_2 : R_2O_3 : (RO + R_2O) = 4 : 1 : 1$ . Dies ist beinahe

das Verhältniß der Verbindung  $(R_2, R)_2Fe_2Si_4O_{12}$ . In unserem Vorkommen ist der Betrag an  $FeO$  geringer als in irgend einem bis jetzt analysierten Aegirin. Seine Zusammensetzung nähert sich sehr der theoretischen Formel  $Na_2Fe_2Si_4O_{12}$ , welcher entspricht: 52 %  $SiO_2$ , 34,6 %  $Fe_2O_3$ , 13,4 %  $Na_2O$ .

### Ilmenit.

Ilmenit kommt nicht sehr reichlich in den Pegmatiten des Quincy-Granits vor. Er scheint eine ziemlich späte Bildung zu sein und ist besonders von Aegirin begleitet; man findet ihn als eingewachsene xenomorphe Tafeln und Gruppen dünner Krystalle in Rissen zerbrochener Aegirinkrystalle aufgewachsen (im Ballou'schen Steinbruch); dann in Büscheln größerer Krystalle an den Wänden der Höhlungen, die von solchen Krystallen nach der Zersetzung durch magmatische Resorption übrig blieben (im Fallon'schen Steinbruch). Die Krystalle sind klein, nicht größer als 2 mm im Durchmesser und immer sehr dünntafelig im Habitus. Ein mattschwarzer Überzug von Manganoxyd gibt ihnen gewöhnlich ein glanzloses Aussehen. Jedoch erhielten wir aus zwei Handstücken glänzende Krystalle, die trotz ihrer Winzigkeit gute Messungen ergaben. Anatas kommt fast immer sparsam mit Ilmenit vor.

Die beobachteten Formen sind:  $c\{0004\}$ ,  $m\{10\bar{1}0\}$ ,  $a\{11\bar{2}0\}$ ,  $*\delta\{21\bar{3}0\}$ ,  $\phi\{10\bar{1}9\}$ ,  $\mu\{10\bar{1}4\}$ ,  $\xi\{20\bar{2}5\}$ ,  $r\{10\bar{1}1\}$ ,  $f\{0.7.\bar{7}.20\}$ ,  $e\{01\bar{1}2\}$ ,  $\mathcal{A}\{04\bar{4}5\}$ ,  $s\{0221\}$ ,  $\lambda\{05\bar{5}2\}$ ,  $*g\{0.3.\bar{3}.11\}$ ,  $*k\{0.3.\bar{3}.10\}$ ,  $\pi\{11\bar{2}3\}$ ,  $n\{22\bar{4}3\}$  (\* neue Formen).

Krystalle vom Ballou'schen Steinbruch zeigen die Formen  $c$ ,  $m$ ,  $a$ ,  $\delta$ ,  $\mu$ ,  $\pi$  und  $r$ . Die Prismenzone ist gut entwickelt, die Basis groß und sehr glänzend. Für Ilmenit ist das Prisma  $\delta$  neu.

Krystalle vom Fallon'schen Steinbruch sind vorherrschend rhomboëdrisch; ihre Prismenflächen sind auf schmale Linien reducirt. Die gemessenen Krystalle zeigen folgende Combinationen:

1.  $c, \delta, r, f, e, s, n.$
2.  $c, m, \delta, \xi, r, k.$
3.  $c, m, r, u, e, k, \pi, n.$
4.  $c, m, \delta, r, n.$
5.  $c, \delta, \xi, r, e, g, \mathcal{A}, \lambda, n.$
6.  $c, m, \delta, \xi, r, e, \mathcal{A}, n.$
7.  $c, u, r.$

Wie die Fig. 14, Taf. VI zeigt, sind flache positive Rhomboëder an diesen Krystallen groß entwickelt. Des Cloizeaux<sup>1)</sup> hält an der gewöhnlichen Ausbildung des Crichtonits von Oisans die von ihm gemessenen Rhomboëder ( $\{10\bar{1}5\}$ ,  $\{10\bar{1}9\}$  und  $\{1.0.\bar{7}.11\}$ ) für negative, läßt aber die

1) Min. 1893, 2, 222.

Bestimmung des Vorzeichens zweifelhaft. Die zweite dieser Formen (*f*) ist allen Krystallen des Fallon'schen Steinbruchs gemeinsam und ist gewiß positiv; auch die beiden andern dürften gleichfalls als positiv zu halten sein. Wir beobachteten mehrere negative Rhomboëder, die für Ilmenit neu sind. Sie basieren auf folgenden Daten.

Form:	Berechnet:		Gemessen:		Nr. der Fläche:	Grenzen:	
	$\varphi$	$\varrho$	$\varphi$	$\varrho$		$\varrho$	
<i>g</i> {0.3.3.11}	30° 0'	23° 34'	30° 0'	23° 46'	3	23° 28'—24° 5'	
<i>k</i> {0.3.3.10}	"	25 37	"	25 34	4	—	
<i>l</i> {0445}	"	51 59	"	51 57	2	51 53—52 0	
<i>λ</i> {0552}	"	75 57	"	76 6	4	—	
<i>δ</i> {2130}	40 53	90 0	40 30	90 0	4	40 36—41 34	

Das Vorhandensein der Form (*f*) an einem Krystall wird bekräftigt durch Solly, der sie an Krystallen vom Binnental beobachtete. Die aus den vorhandenen Formen berechneten Winkel stimmten sehr genau mit jenen Werten überein, die aus dem von Dana benutzten Axenverhältnis von Kokscharow berechnet wurden.

Ein großer Mangengehalt zeigte sich bei der qualitativen Untersuchung der Ilmenite beider Steinbrüche; eine Analyse würde interessant sein, doch war es nicht möglich, dazu genügend von dem frischen Mineral zu trennen.

### Anatas.

Anatas findet man hauptsächlich in der großen centralen Druse des Fallon'schen Pegmatites, im allgemeinen in enger Vergesellschaftung mit Aegirin. Er wurde oft später als die Zersetzung dieses Minerals gebildet, da man ihn häufig an den Wänden der Hohlräume von der Form der Aegirinkrystalle findet; dort wird er von Fluorit und Ilmenit begleitet. Isolierte Krystalle wurden auf Feldspat aufgewachsen gefunden. Die Anataskrystalle sind klein, tief schwarz und sehr glänzend. Sie zeigen nur die Formen: *c*{001}, *m*{110}, *p*{111}, *k*{112} und *z*{113}; die beiden letzten Formen sind weniger häufig. Diese Krystalle sind durch zwei Eigentümlichkeiten ausgezeichnet: sie zeigen zum großen Teil prismatischen Habitus, wobei das Prisma erster Ordnung vorherrscht, eine für dieses Mineral früher nicht beschriebene Ausbildung, weshalb die Krystalle zuerst für Zirkon gehalten wurden; außerdem kommen sie in kreuzförmigen Zwillinggruppen vor mit (101) als Zwillingsebene. Die Zwillinge sind manchmal vollständige Durchdringungen zweier gleicher Krystalle wie Fig. 12 zeigt; manchmal ist nur ein Ende eines jeden Krystalls ausgebildet, oder es ist der eine Krystall groß, der andere klein. Die Gruppen sind überaus scharf und lassen über die Definition des Zwillings nicht zweifeln, da die beiden oberen Flächen der primären Pyramide jedes Krystalls und die



beiden unteren, parallelen und gegenüberliegenden Flächen derselben paarweise gleichzeitig reflectieren; darum müssen die Flächen von {401}, die in der Zone dieser primären Pyramidenflächen sind, parallel zur Zwillings-ebene sein.

Dieses Zwillingsgesetz ist nur einmal früher an diesem Mineral beobachtet worden, an Krystallen aus den Titaneisen-Calcit-Quarzadern von Somerville, Mass.<sup>1)</sup>. An ihnen waren Zwillinge sehr selten, während unser Vorkommen sie ziemlich häufig zeigt. Sie müssen als für unseren Fundort charakteristisch betrachtet werden. Combinationen von Prisma und primärer Pyramide sind unter diesen Krystallen bei weitem die gewöhnlichsten. Einige jedoch zeigen die Basis als eine winzige Fläche. An manchen ist die gewöhnliche Pyramide durch die flacheren  $k$  oder  $x$  abgestumpft. Die Fig. 12 und 13 illustrieren den Habitus der Anataskrystalle.

### Fluorit.

Fluorit ist überall in den Pegmatitmassen verteilt. Er kommt gewöhnlich in kleinen Körnern vor; besonders groß sind die Fluoritindividuen in dem Teil, in welchem der Krokydolith reich vorhanden ist. Nahe der centralen Partie wurde eine Spaltfläche von 9 Zoll Durchmesser beobachtet.

Wo der Fluorit ganz in Krokydolith eingebettet ist, sind seine Krystallé automorphe Oktaëder, die bis zur Größe von einem Zoll Durchmesser vorkommen; sie sind matt und etwas gerundet, tief purpurfarbig wie alle Fluorite dieses Fundortes, aber gelegentlich mit einer Schicht von bläulich-grauer Farbe überzogen, die von eingeschlossenen blauen Krokydolithnadeln herrührt. Die Höhlungen, die durch die Auflösung solcher Krystalle entstehen, haben wir bereits beschrieben.

	Berechnet:			Gemessen:			Grenzen:	Zahl der
	$\varphi$	$\varrho$		$\varphi$	$\varrho$		$\varphi + \varrho$	Ablesungen:
{3.10.16}	160 42'	330 7'		150 45'	330 20'		—	
{3.16.10}	10 38	58 26		10 36	58 33		100 30'—100 22'	2
							58 30—58 36	
{10.16.3}	32 0	80 58		32 4	81 5		34 52—32 16	4
							80 50—81 20	
{259}	21 48	30 54		21 1	31 15		20 45—21 18	2
							31 11—31 19	
{295}	12 32	61 32		12 32	61 25		12 27—12 37	2
							61 23—61 26	
{592}	29 3	79 0					—	

1) C. Palache, Über Anatas, Brookit und Titanit von Somerville, Mass. Rosenbusch, Festschrift 1906, 341. Ausz. diese Zeitschr. 46, 320.

In einem oder zwei Hohlräumen des Fallon'schen Pegmatites wurden auf Quarz aufgewachsen winzige Würfel von Fluorit entdeckt. In einer anderen solchen Druse, die auch wegen ihres Gehaltes an Calcitkrystallen auffallend erschien, waren die Würfel noch durch zwei Achtundvierzigflächner modifiziert. Die letzteren scheinen für Fluorit neu zu sein.

Die Messungen und die daraus abgeleiteten Symbole dieser Formen sind auf S. 355 unten angegeben.

### Wulfenit.

In den Krokydolithdrusen fand man auf Rauchquarz sowohl dünne, licht gelbe Überzüge wie auch winzige Krystalle von Wulfenit. Die letzteren zeigen modellartige Combinationen von der Pyramide erster Ordnung mit dem Prisma dritter Ordnung ( $n\{111\}$  und  $f\{320\}$ )<sup>1)</sup>, zum Teil auch würfelähnliche Combinationen von einem Prisma mit der Basis. Wulfenit kommt sehr selten vor. Sein Vorhandensein wird dadurch erklärt, daß in derselben Region des Pegmatites Molybdänit und Bleiglanz zusammen vorkommen.

---

1) Dana, System S. 990, Fig. 6.

## XXIV. Cerussitzwillinge von Mexiko.

Von

W. F. Hunt in Ann Arbor und F. R. Van Horn in Cleveland.

(Mit 4 Textfigur.)

---

### Einleitung.

Im März 1940 schickte Senor Felipe Borrego, Vormann der Guadalupe-Mine in Cerro de San Pedro, Mexiko, einige Mineralien an die Case School of Applied Science in Cleveland zur Bestimmung. Unter denselben waren acht pfeilförmige Zwillinge, welche als Cerussit erkannt worden sind. Da sie eine ungewöhnliche Ausbildung hatten, wurden dieselben im mineralogischen Laboratorium der University of Michigan krystallographisch weiter untersucht.

### Vorkommen.

Nach Senor F. Borrego und Herrn R. B. Cochran wurden die Zwillinge in der Begona-Mine im Bezirk Cerro de San Pedro, ca. 20 Kilometer östlich von der Stadt San Luis Potosi, gefunden. Diese Localität liegt 2480 m über dem Meeresspiegel. Die erzführende Zone erstreckt sich ungefähr 2000 m in nord-südlicher Richtung und ist 800 m breit. Diese Gegend schließt Teile der drei Berge, welche als San Pedro, El Populo und La Raposa bezeichnet wurden, ein, und besteht aus Kalkstein, der von einer Andesitmasse, »porfido« genannt, durchschnitten ist. Der obere Contact streicht wie gewöhnlich nördlich und südlich, und fällt 55° westlich ein; während der untere Contact in gleicher Richtung streicht, fällt derselbe aber 70° westlich ein. Eine ausgenommen, befinden sich alle Minen auf dem oberen Contact und die wichtigsten Erzlager liegen zwischen dem Kalkstein und dem Andesit. Die Fläche des oberen Contacts ist sehr wellenartig im Streichen und Fallen. In den Einsenkungen dieser Contactfläche sind die Erze öfters viel reicher. In einigen Fällen, z. B. am Berg El Populo, ist der Kalkstein ganz erzführend, indem zahlreiche schmale Erzadern





$m\{110\}$  entweder nicht gegenwärtig oder kaum beobachtbar, während die Flächen der Brachydomenzone so gestreift und abgerundet waren, daß die Formen derselben nicht mit Sicherheit zu bestimmen waren. Drei Krystalle zeigten jedoch ganz sicher alle in der Zeichnung gegebenen Formen, was durch die gute Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Winkel der folgenden Tabelle bestätigt ist.

	Beobachtet:	Berechnet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$= 62^{\circ} 44'$	$62^{\circ} 45' 50''$
$r : r = (130) : (1\bar{3}0)$	$57\ 17$	$57\ 19$
$r : b = (130) : (010)$	$28\ 38\ 30''$	$28\ 39\ 30$
$c : p = (001) : (111)$	$54\ 42\ 30$	$54\ 44$
$c : o = (001) : (1\bar{1}2)$	$34\ 47$	$34\ 46$
$c : y = (001) : (102)$	$30\ 39$	$30\ 39$
$c : x = (001) : (012)$	$49\ 54$	$49\ 52\ 30$
$c : k = (001) : (011)$	$35\ 53$	$35\ 52$
$c : i = (001) : (021)$	$55\ 20$	$55\ 20$
$c : v = (001) : (031)$	$65\ 16$	$65\ 15$
$r : r = (1\bar{3}0) : (130)$	$65\ 22\ 30$	$65\ 20$

Zur Berechnung der Winkel ist das von Kokscharow<sup>1)</sup> angegebene Axenverhältnis gebraucht worden.

Eine eingehende Liste der Citate über die krystallographische Beschreibung des Cerussits, einschließlich der verschiedenen Zwillinge, ist von Hubrecht<sup>2)</sup> in seiner Arbeit »Über Cerussit-Vierlinge von Sardinien« zusammengestellt worden.

1) I. c. Dana, System of Mineralogy, 6th Edition, p. 286.

2) Diese Zeitschr. 1905, 40, 147—188.

## XXV. Die regelmäßigen Planteilungen<sup>1)</sup>.

Von

F. Haag in Stuttgart.

(Mit 40 Textfiguren.)

Eine allgemeine Gebietseinteilung der Ebene hat mein Bruder Karl bei seinen Dialectstudien gefunden. Um die einzelnen Ortschaften gegeneinander abzugrenzen, hat er, anstatt den politischen Grenzen nachzugehen, für je zwei benachbarte Punkte (Ortschaften) das Mittellot der Verbindungsstrecke errichtet. Dabei hat er entdeckt, daß es für eine beliebige Punktanordnung nur eine einzige zugeordnete Gebietseinteilung gibt, gleichviel wie die Punkte untereinander verbunden werden. Den Beweis hat er etwa so ausgesprochen: Umgibt man jeden der Punkte mit gleichmäßig sich vergrößernden Kreisen, die sich beim Zusammentreffen gegenseitig abstumpfen, so kann sich um jeden Punkt nur ein ganz bestimmtes Polygon bilden. Daß die entfernteren Punkte von selbst ausscheiden, zeigte ihm der Versuch. Bei einem beliebigen Viereck der gegebenen Punkte kann nur die kürzere Diagonale in Betracht kommen, wie Fig. 4 zeigt.

Fig. 4.



Diese Methode soll nun auf die regelmäßigen ebenen Punktsysteme angewendet werden, die von Sohncke<sup>2)</sup> aufgestellt, von mir<sup>3)</sup> nach einem anderen Princip abgeleitet und eingeteilt worden sind.

1) v. Fedorow, Reguläre Plan- und Raumteilung. Abhandlungen der bayer. Akad. der Wissenschaften 1900, 2, 20. Punktsysteme und Planteilungen sind nach ihren Symmetrieverhältnissen untersucht, die Systeme selbst sind dort nicht abgebildet.

2) Borchardt's Journal für reine und angew. Mathematik 1874, 77.

3) F. Haag, Gittervectoren. Progr. der K. Wilhelms-Realsch., Stuttgart 1907.

Aus der Definition der regelmäßigen Punktsysteme, nach welcher die Verteilung der Systempunkte um jeden derselben die nämliche sein muß wie um jeden anderen, folgt, daß die zugehörigen Planteilungen aus congruenten Teilfiguren oder Gebieten sich zusammensetzen.

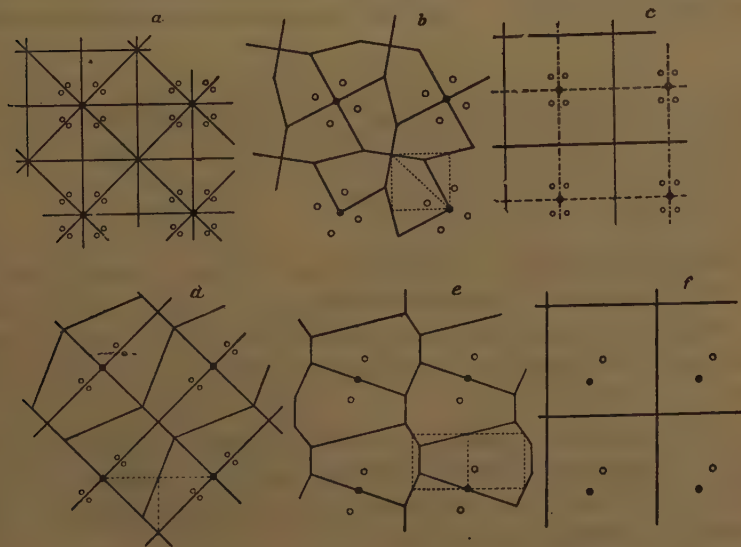
Die Systempunkte sind bei den einfachen Systemen Ecken eines Gitters mit quadratischer, hexagonaler, rechteckiger, rhombischer oder rhomboïdischer Masche. Bei den zusammengesetzten Systemen gruppieren sie sich als Zwei- bis Zwölfpunker um die Gitterpunkte.

In gleicher Weise gruppieren sich bei den Planteilungen die Gebiete zu, aus zwei bis zwölf Einzelgebieten bestehenden, Bezirken.

Jeder Bezirk ist eine, in bezug auf den zugehörigen Gitterpunkt als Mittelpunkt, centralsymmetrische Figur.

Jedes System ist durch die Form des Gebiets und die zum Aufbau des Systems notwendigen Deckbewegungen gekennzeichnet. Diese zerfallen in leicht aus der Figur zu entnehmende Schiebungen, Drehungen und Spiegelungen. Ist zur Construction eines Bezirks die Drehung um eine  $n$ -zählige Axe (Hauptaxe) notwendig, so soll das System ein  $n$ -zähliges heißen. Braucht man dazu noch eine vor oder nach der Drehung auszuführende Spiegelung,

Fig. 2.



so sei das Gebiet ein doppeltes. Bei dem abwechselnden System entstehen durch die parallel den Seiten der Grundmasche mit den Bezirken auszuführenden Schiebungen Lücken, die durch Spiegelungen oder Gleitspiegelungen ausgefüllt werden können.

## I. Quadratische Systeme.

a) Das vierzählige System des doppelten  $(2 + 4)$ -Seits. Das quadratische Achtpunktsystem liefert die Einteilung nach rechtwinklig-gleichschenkeligen Dreiecken,  $(2 + 4)$ -Seiten. Acht derselben bilden einen quadratischen Bezirk. Zu seiner Construction wird ein rechtwinklig-gleichschenkeliges Dreieck nach der Hypotenuse gespiegelt und um einen Hypotenusenendpunkt gedreht. Außer diesen Axen und Symmetrieebenen gibt es noch andere, die aber zum Aufbau des Systems nicht notwendig sind.

b) Das vierzählige System des  $(2.2 + 4)$ -Seits. Dem quadratischen Vierpunktsystem (erster Art) ist eine Planteilung zugeordnet, bei der sich je vier Fünfecke,  $(2.2 + 4)$ -Seite, zu einem parallelseitigen zwölfackigen Bezirk zusammenschließen. Ein solches Fünfeck läßt sich aus drei beliebigen Strecken so herstellen, daß aus a und b je als Katheten rechtwinklig-gleichschenklige Dreiecke construiert werden, deren Hypotenusen mit c das dritte der das Fünfeck zusammensetzenden Dreiecke bilden. Der Mittelpunkt des Umkreises dieses Dreiecks ist der zum Gebiet gehörige Systempunkt, das Centrum des Gebiets. Seine Spiegelbilder in bezug auf die Seiten des Gebietes sind die benachbarten Systempunkte. Deckschiebungen für die  $(4.2 + 4)$ -seitigen Bezirke sind die doppelt zu nehmenden Verbindungsstrecken der Mitte von c mit den Spitzen der rechtwinkligen Dreiecke.

Fig. 3.



Fig. 3 zeigt bemerkenswerte Specialfälle: bei  $Ib\alpha$  sind je zwei Punkte benachbarter Vierpunkter zusammengefallen, bei  $\beta$  sind die vier Punkte in einem einzigen vereinigt. Hat das Fünfeck einen einspringenden Winkel, so liegt das »Gebietscentrum« außerhalb des Fünfecks, bei  $\gamma$  im Unendlichen.

c) Das zweizählige System des doppelten Quadrats. Aus dem quadratischen Vierpunktsystem zweiter Art ergibt sich eine Einteilung nach Quadraten, bei denen die Seiten nicht durch Drehung um die Mitte des Quadrats zur Deckung gebracht werden können.

d) Das zweizählige System des doppelten Trapezes ist dem quadratischen Vierpunktsystem dritter Art zugeordnet. Die vier Seiten des Gebiets haben im allgemeinen ungleiche Länge, daher » $(4.1)$ «-Seit (S. 368).

e) Das zweizählige System des  $(2 + 4.1)$ -Seits folgt aus dem quadratischen Zweipunktsystem. Jedes der sechsseitigen Gebiete besteht aus einem



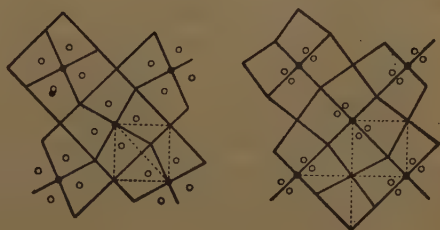
Rechteck als Mittelstück und zwei über den Parallelseiten stehenden Dreiecken mit gemeinsamem Mittelpunkt des Umkreises. Die Bedingung dafür, daß das System ein quadratisches werde, ist leicht zu finden: Die Verbindungsstrecke der Spitzen genannter Dreiecke muß der kurzen Rechtecksseite parallel und der Differenz der Rechtecksseiten gleich sein. Eine andere Bedingung ergibt sich, wenn man von einem Viereck ausgeht, dessen Diagonalen aufeinander senkrecht stehen. Beschreibt man diesem Viereck ein Rechteck so ein, daß die in den Eckpunkten des Rechtecks auf den Vierecksseiten errichteten Lote sich in einem Punkt, dem Centrum des Gebiets, schneiden, so ist die Bedingung dafür aufzusuchen, daß das Rechteck ein Quadrat wird.

f) Die einfache Teilung nach Quadraten entspricht dem quadratischen Einpunktsystem. Unter den Deckbewegungen sind keine Drehungen, nur Schiebungen parallel den Quadratseiten.

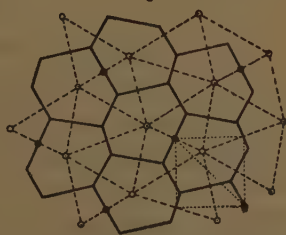
## II. Abwechselnde quadratische Systeme.

a) Das vierzählige abwechselnde System des  $(2 + 2.1)$ -Seits. Die zweite Figur soll zeigen, daß kein neues System entsteht, wenn von einem abwechselnden Vierpunktsystem ausgegangen wird, bei welchem die Vierpunkt-Ecken von Rechtecken, statt von Quadraten sind. Faßt man acht der fünfeckigen Gebiete zu einem  $(4 + 2)$ -Seit zusammen, so kann ein solcher Bezirk durch Schiebungen mit congruenten zur Deckung gebracht werden.

Fig. 4.  
a



b



b) Das zweizählige abwechselnde System des  $(2.2 + 2.1)$ -Seits. In dem sechsseitigen Gebiet bilden zwei Paare gleicher Seiten bis zum Schnitt über die unpaarigen Seiten hinaus verlängert ein Sehnenviereck. Die Mitten der letzteren sind Centren der Symmetrie für je einen  $(4 + 4 + 2)$ -seitigen Bezirk. Die Systempunkte des zu Grunde liegenden abwechselnden Zweipunktsystems, die Centren der Gebiete, bilden zwei verschiedene Arten von Dreiecken, die in zwei Seiten übereinstimmen. Man kann sie zu abwechselnden Reihen von Parallelogrammen zusammenfassen. Mit Hilfe solcher Parallelogramme kann die

Aufgabe gelöst werden, von einem Sehnenviereck durch die unpaarigen Seiten, deren Mittellote sich im Centrum schneiden müssen, zwei Ecken so abzuschneiden, daß ein Sechseck mit zwei Paaren gleicher Seiten entsteht. Das so entstandene sechsseitige Gebiet dient zum Aufbau eines Systems mit im allgemeinen rechteckiger Grundmasche. Eine einfache Construction für die quadratische Planteilung folgt aus der Figur. Die punktierten Linien zeigen, daß das Gebiet gleich einem Quadrat ist, dessen Ecken die Mitten der unpaarigen Seiten zweier benachbarter Gebiete sind. Es ist gleich der Summe zweier Gebiete von Ia (Elementargebiete). Bei Ib ist eines dieser Elementargebiete durch die Verbindungslinien eines Punktes im Innern mit den Ecken in drei Teile geteilt, die mit dem benachbarten Elementardreieck zusammen das fünfseitige Gebiet dieses Systems bilden. Ebenso ist bei c und d das Gebiet gleich der Summe zweier Elementargebiete, bei Ie von vier, If von acht, bei Ila nur gleich einem derselben. Zwar ist Ila aus Ia zunächst durch Weglassen der abwechselnden Punkte abgeleitet, aber dafür sind um das Centrum der Masche neue, mit den anderen abwechselnde Vierpunkter gruppiert, so daß bei beiden Systemen gleichviel Punkte vorhanden sind. Wenn die abwechselnden Systeme aus dem ersten durch Verschwinden der abwechselnden  $n$ -Punkte entstehen, an deren Stelle sich die  $n$ -Punkte in gedrehter Lage setzen <sup>1)</sup>, so enthält Ila nur den vierten Teil der Systempunkte des ersten, Iib nur den achten. Dann ist das Gebiet Ila gleich der Summe von vier, Iib von acht Elementardreiecken. So aufgefaßt entspricht jetzt Iib dem von v. Fedorow aufgestellten System 17.

Diejenigen der hier aufgezählten acht quadratischen Systeme, die nicht durch eine Vierteldrehung um die Gitterpunkte zur Deckung gebracht werden können, also die sämtlichen nicht vierzähligen Systeme, erscheinen bei den rechteckigen oder rhombischen wieder und können als specielle Fälle von solchen aufgefaßt werden.

### III. Die hexagonalen Systeme.

a) Das sechszählige System des doppelten (3.1)-Seits ist dem hexagonalen Zwölfpunktsystem zugeordnet. Das Elementargebiet der hexagonalen Planteilungen ist ein rechtwinkliges Dreieck mit den spitzen Winkeln  $30^\circ$  und  $60^\circ$ .

b) Das sechszählige System des  $(2.2 + 1)$ -Seits folgt aus dem hexagonalen Sechspunktsystem erster Art. Das Gebiet besteht aus einem Elementardreieck und drei Dreiecken, die zu einem zweiten Elementardreieck zusammengelegt werden können. Zwei gleiche Seiten des Gebiets schließen einen Winkel von  $60^\circ$ , die beiden anderen einen solchen von  $120^\circ$  ein.

1) F. Haag, Bemerkungen zum Complicationsgesetz. Diese Zeitschr. 1908, 72.

Das Centrum des Gebiets ist der Schnittpunkt der Halbierungslinien genannter Winkel.

c) Das dreizählige System des doppelten  $(2 + 2.1)$ -Seits entspricht dem hexagonalen Sechspunktsystem zweiter Art. Das Gebiet besteht aus einem Elementardreieck und zwei

Dreiecken, deren Summe gleich einem zweiten Elementardreieck ist. Ein Winkel ist  $60^\circ$ , den gegenüberliegenden von  $120^\circ$  schließen die gleichen Seiten ein. Auf der Halbierungslinie dieses Winkels liegt das Centrum des Gebiets, das im übrigen unbestimmt ist.

d) Das dreizählige System des doppelten Dreiseits ergibt sich aus dem hexagonalen Sechspunktsystem dritter Art.

e) Das dreizählige System des  $(3.2)$ -Seits aus dem hexagonalen Dreipunktsystem. Bei dem aus vier Elementardreiecken sich zusammensetzenden Gebiet stoßen in drei abwechselnden Eckpunkten gleiche Seiten unter Winkeln von  $120^\circ$  zusammen.

f) Die Teilung nach regulären Sechsseiten.

#### IV. Die rechteckigen Systeme.

a) Das zweizählige System des doppelten Rechtecks ist dem rechteckigen Vierpunktsystem zugeordnet. Es muß hier, ähnlich wie bei 1c, ein Unterschied zwischen den Seiten festgehalten werden.

b) Das zweizählige System des  $(2 + 4.4)$ -Seits folgt aus dem rechteckigen Zweipunktsystem. System 1e stellt den besonderen Fall dar, in dem aus der rechteckigen Grundmasche ein Quadrat geworden ist. Auch in Fig. 6 b

Fig. 5.

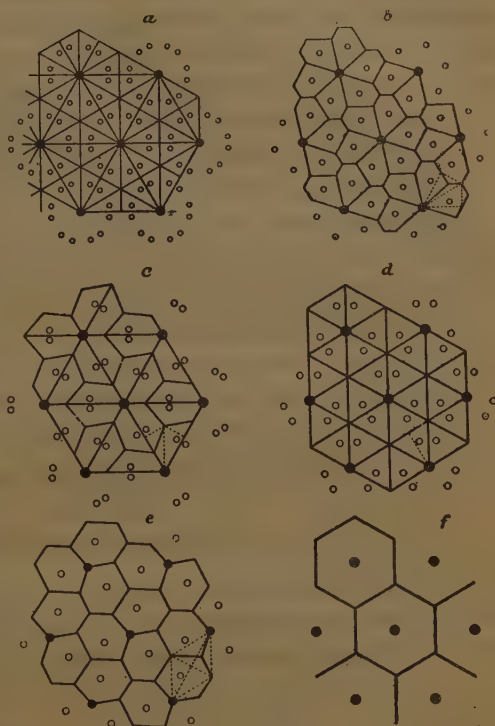
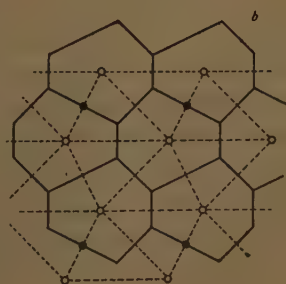


Fig. 6. a



ist ein besonderer Fall dieses Systems abgebildet. Die dem rechteckigen Mittelstück angefügten Dreiecke sind congruent und dem Sechseck läßt sich ein Kreis umbeschreiben. Die Verbindungsstrecken der Punkte des zugeordneten Punktsystems bilden abwechselnde (symmetrische) Reihen congruenter Dreiecke, eine regelmäßige Planteilung, die einen besonderen Fall von verschiedenen Planteilungen darstellt. Die Eckpunkte der Sechsecke bilden ein abwechselndes rechteckiges Zweipunktsystem, dem die Dreiecke als Gebiete einer Planteilung zugeordnet sind.

Allgemein gilt der Satz: Liegen die Eckpunkte des Gebietes einer regelmäßigen Planteilung auf einem Kreis, so bildet das zugeordnete Punktsystem wieder eine regelmäßige (reciproke) Planteilung.

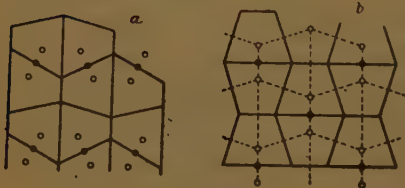
Durch die besondere Annahme der Fig. 6 b sind Symmetrieebenen (senkrecht auf der Zeichnungsebene, die Spuren sind die Symmetrieaxen der Sechsecke) hinzugekommen. Diese sich des öfteren wiederholende Erscheinung zeigt, daß das Vorhandensein oder Fehlen von Symmetrieebenen nicht als Einteilungsprincip zu verwenden ist.

c) Die einfache Teilung nach Rechtecken,  $(2 + 2)$ -Seiten.

## V. Abwechselnde rechteckige Systeme.

a) Das zweizählige abwechselnde System des Trapezes ergibt sich aus dem abwechselnden rechteckigen Zweipunktsystem. Der specielle Fall, in dem die Trapeze gleichschenkelig werden, ist identisch mit dem folgenden.

Fig. 7.



b) Das zweizählige abwechselnde System des  $(2.2 + 2.1)$ -Seits ist schon unter IIb angeführt. In dem besonderen Fall, daß die (dort eingezeichneten) von dem zugeordneten Punktsystem bestimmten Dreiecke congruent sind, wird es zum System IVb. Ein anderer bemerkenswerter Sonderfall ist in Fig. 7b

abgebildet: Die Verbindungsstrecken der Zweipunkte liegen auf den Maschen-seiten. Dadurch werden die unpaarigen Seiten der sechsseitigen Gebiete zu Grundlinien von gleichschenkligen Trapezen; zwei der paarigen Seiten verschwinden. Die Eckpunkte dieser Trapeze bilden wiederum ein abwechselndes centriertes Punktsystem, dem die von dem ursprünglichen Punktsystem gebildeten Trapeze als neue Planteilung zugewiesen sind. Hier sind die beiden (reciproken) Planteilungen congruent, weil statt einer rechteckigen eine quadratische Masche zu Grunde gelegt worden ist.



## VI. Die rhombischen Systeme.

a) Das zweizählige System des doppelten Trapezes unterscheidet sich von Id dadurch, daß hier die aus je zwei benachbarten Trapezen zusammengesetzten Vierecke nicht Quadrate, sondern Rechtecke sind.

b) Das zweizählige System des  $(2 + 4.4)$ -Seits stellt einen besonderen Fall des folgenden VIIa dar. Die Verbindungsstrecken der Zweipunkte des zugeordneten rhombischen Punktsystems ist in Fig. 8 b der längeren Diagonale des Rhombus parallel (bei Vb der kürzeren). Durch diese besondere Annahme verschwindet eines der beiden dem rechteckigen Mittelstück aufgesetzten Dreiecke und das andere wird gleichschenkl. Liegt die Spitze dieses Dreiecks mit den vier Ecken des Rechtecks auf einem Kreis, so bildet

Fig. 8.

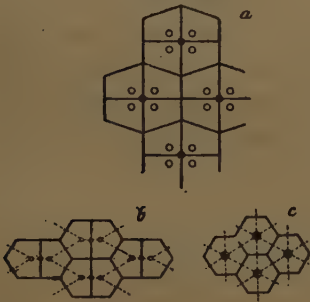
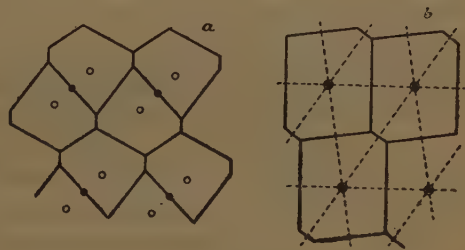


Fig. 9.



das zugehörige Punktsystem eine reciproke Planteilung, deren Gebiet ein (parallelseitiges) Sechseck mit zwei Symmetrieaxen, ein  $(4 + 2)$ -Seit, ist.

c) Das System des  $(4 + 2)$ -Seits unterscheidet sich von dem eben genannten dadurch, daß die Ecken des Gebietes auf einem Kreise liegen. Reciprok zugeordnet ist die Einteilung nach gleichschenkligen Dreiecken.

## VII. Die rhomboëdischen Systeme.

a) Das zweizählige System des  $(2 + 4.4)$ -Seits folgt aus dem rhomboëdischen Zweipunktsystem. Das sechsseitige Gebiet besteht aus einem Rechteck als Mittelstück und zwei an den Parallelseiten angesetzten Dreiecken. Die Umkreise der Dreiecke haben einen gemeinsamen Mittelpunkt, aber im allgemeinen verschiedene Radien. Für den Fall gleicher Radien, also wenn das Sechseit ein Sehnensechseit, ist durch das Zweipunktsystem eine Planteilung bestimmt, die aus zwei abwechselnden Reihen congruenter Dreiecke besteht. Bei dem folgenden System des parallelseitigen Sehnensechseits sind die Dreiecke beider Reihen congruent.

b) Das System des 3.2-Seits folgt aus dem rhomboëdischen Einpunktsystem. Die Ecken des Sechseits liegen auf einem Kreis und das

zugeordnete rhomboïdische Gitter stellt die einfache Teilung nach Dreiseiten dar.

Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß den 24 regelmäßigen Punktsystemen ebensoviele regelmäßige Planteilungen entsprechen. Es fragt sich aber, ob es nicht noch weitere Planteilungen gibt. Die Antwort wird durch die von v. Fedorow vorgeschlagene affine Transformation gefunden. Bei dieser Abänderung bleiben congruente Figuren im allgemeinen nicht congruent, sodaß sie nur auf einige wenige Systeme angewendet werden kann: System Ia gibt die einfache Teilung nach Dreiseiten, die VIIb reciprok zugeordnet ist. If und IVc die Teilung nach Parallelogrammen,  $(2 + 2)$ -Seiten. IIIf und VIIb liefern ein 3.2-Seit, das ein Symmetriecentrum besitzt, dessen Ecken aber nicht wie bei VIIb auf einem Kreise liegen. Das  $(2 + 4.1)$ -Seit Ie geht durch affine Transformation über in IVb, VIIa und schließlich in ein Sechsstück, dessen Mittelstück ein Parallelogramm statt eines Rechtecks ist, das also nur die eine Bedingung erfüllt, daß zwei Seiten gleich und parallel sein sollen. Bei den drei letzten Systemen ist die Art der Zuordnung von Punktsystem und Planteilung eine allgemeine: die Punktsysteme werden von homologen Punkten in den Ge-

### Zusammenstellung der Planteilungen und Punktsysteme.

	Zahl der Gebiete eines Bezirks	Seitenzahl eines Gebiets	Seitenzahl des Bezirks	Zugeordnetes Punktsystem
Ia	4.2	2 + 4	4	Quadratisches Achtpunktsystem
b	4	2.2 + 4	4.2 + 4	» Vier »
c	4	4		» Ein »
II	4	2 + 2.4	4	Abwechselndes quadr. Vierpunktsystem
IIIa	6.2	3.4	6	Hexagonales Zwölfpunktsystem
b	6	2.2 + 4	6.2 + 6	» Sechs »
c	3.2	2 + 2.4	6.2	» 3.2-Punktsystem 4. Art
d	3.2	3	6	» 3.2 » 2. »
e	3	3.2	3.2 + 3.2	» Dreipunktsystem
f	4	6		» Ein »
IVa	2.2	4	2 + 2	Rechteckiges Vierpunktsystem
c	4	2 + 2		» Ein »
Va	2	4.1	2 + 2	Abwechselndes rechteckiges Zweipunktsystem
b	2	2.2 + 2.4	2.4 + 2	Abwechselndes centriertes rechteckiges Zweipunktsystem
VIa	2.2	4.1	2.2 + 2	Rhombisches Vierpunktsystem
c	4	4 + 2		» Ein »
VIIa	2	2 + 4.1	4 + 3.2	Rhomboidisches Zweipunktsystem
b	4	3.2		» Ein »

bieten der Planteilung gebildet. Wenn in der Tabelle auf S. 368 die durch affine Transformation auseinander abgeleiteten Systeme nur einmal genannt sind, so brauchen die letztgenannten drei Systeme nicht besonders aufgeführt zu werden. Aber auch das erste, dem wie schon bemerkt, ein bestimmtes Punktsystem und zwar ein rhomboïdisches Zweipunktsystem zugeordnet ist, kommt als besonderes System in Wegfall, wenn es als ein specieller Fall von VIIa angesehen wird. Die Paralleelseiten des  $(2 + 4.4)$ -Seits verschwinden und eines der beiden Dreiecke wird zur Strecke.

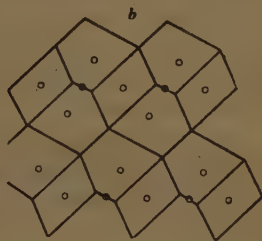
### Halbregelmäßige Systeme.

Aus den regelmäßigen Systemen können halbregelmäßige dadurch hervorgehen, daß die Punkte ungleich werden. In Fig. 40a kommt den abwechselnden Punkten ungleiches

Gewicht zu. Punktsysteme mit übereinstimmenden Maschen können combinirt werden entweder so, daß die Gitterpunkte zur Deckung kommen, oder daß die Gitter parallel ineinander gestellt sind. Im ersten Fall schließen sich die ungleichen Gebiete zu congruenten Bezirken zusammen,



Fig. 40.



die durch Parallelschiebungen zur Deckung gebracht werden können. Im zweiten bilden die ungleichen Gebiete abwechselnde Reihen unter sich congruenter Gebiete. Fig. 40b kann auf beiderlei Weise erklärt werden. Die beschriebenen abwechselnden Systeme lassen sich als Combinationen ansehen, bei denen die abwechselnden Reihen durch Gleitspiegelung zur Deckung gebracht werden können.

## XXVI. Auszüge.

1. **A. Fl. Rogers** (früher in Lawrence, Kansas, jetzt an der Stanford University, Calif.): **Mineralien des Blei- und Zink-Districtes Galena-Joplin** (The University Geol. Survey of Kansas 1904, 8, 445—509. Mit Taf. LIII—LXVI)<sup>1)</sup>.

Die Zink- und Bleierzlagerstätten des südöstlichen Kansas und südwestlichen Missouri sind reich an verschiedenen Mineralien, von welchen hauptsächlich der Kalkspat und der Leadhillit Gegenstand einer mineralogisch-krystallographischen Untersuchung waren.

In der vorliegenden Arbeit hat der Verf. teils die selbst gesammelten, teils die in verschiedenen Instituten und Sammlungen schon vorhandenen Mineralien einer zusammenfassenden, hauptsächlich krystallographischen Bearbeitung unterzogen. Die chemischen Analysen wurden von Edgar B. Hayes, M. K. Shaler, E. V. McCollum und zwei vom Verf. selbst ausgeführt.

Es finden sich im Galena-Joplin-District folgende 39 Mineralspecies; die mit einem \* bezeichneten werden für den District als neu angegeben, obwohl mit Ausnahme des Chalkanthites dieselben schon in der Arbeit des Verfs. von 1900 (s. das unten citierte Referat) angeführt sind.

*Schwefel.	Calcit.
Galenit.	Dolomit.
Sphalerit.	Smithsonit.
*Covellin.	Cerussit.
Greenockit.	Malachit.
Wurtzit.	Azurit.
Chalkopyrit.	Aurichalcit.
Pyrit.	Hydrozinkit.
Markasit.	Calamin.
Quarz.	*Muscovit.
*Cuprit.	*Kaolinit.
*Hämatit.	*Allophan.
*Pyrolusit.	*Chrysokolla.
Limonit.	Pyromorphit.

4) Eine kurze Beschreibung der Mineralien des Joplin-Districtes wurde vom Verf. schon früher veröffentlicht, und darüber in dieser Zeitschr. 1902, 36, 79—84 referiert. Da die vorliegende Arbeit wesentliche Ergänzungen enthält, soll hier noch nachträglich ein ausführlicherer Auszug mitgeteilt werden.



Baryt.	Goslarit.
Anglesit.	Melanterit.
Leadhillit.	*Chalkanthit.
*Caledonit.	*Copiapit.
*Linarit.	Asphalt.
*Gyps.	

In früheren Arbeiten werden noch folgende Mineralien angeführt, welche jedoch der Verf. nicht fand: Aragonit, Mimetesit, Vivianit, Aluminat, Wavellit und Pikropharmakolith.

Bezüglich der näheren Fundorte und der ausführlicheren krystallographischen Beschreibung möge auf die Originalarbeit hingewiesen werden.

**Schwefel** kommt in winzigen Krystallen auf den Spaltungsflächen des Bleiglanzes und in Höhlungen mehr oder weniger zersetzter Blendekrystalle vor.

**Bleiglanz**, meistens in {100}, seltener in {111}, oder beide in Combination; häufig polysynthetische Zwillinge nach {11.11.1}; die auf den Würflächen gut erkennbare Zwillingslamellierung ist den Diagonalen dieser Flächen parallel. Manche würfelförmigen Krystalle sind ausgehöhlt und bilden ähnliche Skelette, wie man sie beim Eindampfen von *NaCl*-Lösungen erhält. Der Bleiglanz ist frei von *As* und *Sb*; er enthält gewöhnlich Silber, aber in sehr kleiner Menge. Pseudomorphosen von Cerussit, Pyromorphit und Leadhillit nach Bleiglanz.

**Zinkblende.** Beobachtete Formen:  $c\{100\}$ ,  $p_1\{1\bar{1}1\}$ ,  $d\{110\}$ ,  $v\{12.1.1\}$ ,  $m_1\{3\bar{1}1\}$ ,  $M_1\{8\bar{3}3\}$ ,  $p\{111\}$ ,  $l\{511\}$ ,  $k_1\{17.\bar{6}.6\}$ ,  $n_1\{3\bar{2}2\}$ ; für die neue Form {17.6.6} wurde gemessen:  $(17.\bar{6}.6):(17.\bar{6}.\bar{6}) = 53^\circ 49'$ , der berechnete Wert ist  $53^\circ 3'$ . Der größte Teil der Krystallcombinationen gehört zu drei verschiedenen Typen. Die Krystalle des ersten Typus sind mittelgroß, von schwarzer Farbe und von tetraëdrischem Habitus infolge des Dominierens von  $p_1\{1\bar{1}1\}$ . Die Krystalle des zweiten Typus sind rotbraun, es herrscht  $d\{110\}$ , gut entwickelt ist noch  $M_1\{8\bar{3}3\}$ ; sie sind verkürzt nach einer trigonalen Axe und dadurch einer rhomboëdrisch-hemimorphen Combination ähnlich. Der dritte Typus bildet kleine, rote Krystalle mit vorherrschendem  $m_1\{3\bar{1}1\}$ ; diese sind eine zweite, jüngere Generation der Blende. Zwillinge sind an jedem Typus häufig, und erscheinen zuweilen als scheinbar einfache Krystalle.

**Covellin.** Die Zinkblende der Big Coon-Grube in Galena ist oft mit einem bläulichschwarzen Covellin überzogen, welcher wahrscheinlich durch Einwirkung einer *CuSO<sub>4</sub>*-Lösung auf die Blende entstand. Der Covellin findet sich auch in den Hohlräumen des zersetzten Bleiglanzes als erdiges, bläulichschwarzes Pulver.

Die Analyse des Covellins aus der Big Coon-Grube ergab:

	I.	II.	III.
<i>SiO<sub>2</sub></i>	4,47	—	—
<i>Cu</i>	18,80	67,10	66,40
<i>Fe</i>	1,17	—	—
<i>Zn</i>	43,68	—	—
<i>S</i>	31,37	32,90	33,60
	99,49	100,00	100,00

II. nach Abzug von *FeS* und *ZnS*,

III. die berechneten Werte für Covellin.

**Greenockit** kommt selten als grünlichgelber Überzug auf der Blende vor.

**Wurtzit.** In den Hohlräumen der derben Blende (Wurtzit?) finden sich kleine (ca. 2 mm) hemimorphe Kryställchen, mit den Formen  $O\{0001\}$ ,  $m\{10\bar{1}0\}$ ,  $l\{50\bar{5}1\}$ . Die Basis ist gewöhnlich nur an einem Ende ausgebildet. Die derbe Blende ist traubenförmig oder stalaktitisch, von dunkelbrauner Farbe, die kleinen Körner erwiesen sich unter dem Mikroskop als doppelbrechend. Wurtzit kam nur in einer verlassenen Grube im östlichen Joplin vor. Die chemische Zusammensetzung der derben Blende nach Abzug der  $SiO_2$  und  $PbS$  und Umrechnung auf 100 % ist:

Fe	2,73
Zn	64,09
S	33,18
	<hr/>
	100,00

**Chalkopyrit** ist ein weit verbreitetes Mineral des Districtes, kommt aber nie in großen Massen vor. Die spheonoidischen Krystalle sitzen auf Blende; von den Formen ist  $\alpha\{111\}$  dominierend,  $c\{001\}$  und  $m\{110\}$  selten. Limonitpseudomorphosen nach Kupferkies findet man in der Jeanie-Grube bei Galena.

**Pyrit** mit den Formen:  $c\{100\}$ ,  $p\{111\}$ ,  $f\{410\}$ ,  $e\{720\}$ ,  $e\{210\}$ . Im schwarzen Schiefer von Mastin Ground kommen kleine Pyritoëder  $f\{410\}$  vor, im Kalkstein von Galena ebenfalls kleine Krystalle der Form  $e\{720\}$ . Limonitpseudomorphosen sind nicht selten.

**Markasit** mit  $p\{001\}$ ,  $q\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $r\{011\}$ ,  $\alpha\{012\}$ ; tafelige Krystalle nach  $p\{001\}$ , mit untergeordnetem  $m\{110\}$ ; längliche Tafeln mit  $p$ ,  $m$  und den schmalen, gestreiften Domen  $r$  und  $\alpha$ . Fünflinge nach  $m\{110\}$  in den carbonischen Schiefen von Mastin Ground. Es kommen auch parallele Verwachsungen mit Schwefelkies und Limonitpseudomorphosen nach Markasit vor.

**Quarz** mit den gewöhnlichen Formen  $b\{10\bar{1}0\}$ ,  $r\{10\bar{1}1\}$ ,  $\rho\{01\bar{1}1\}$ ; findet sich nur selten in kleinen Krystallen (Granby und Wentworth). Derber Quarz ist häufig in Cherokee Co. (Kansas), deshalb auch »Cherokit« genannt.

**Cuprit** findet sich als secundäres Mineral in einer Hornsteinbreccie mit anderen Kupfermineralien nur in der Big Coon-Grube.

**Hämatit** in kleinen, traubenförmigen Incrustationen im östlichen Galena.

**Pyrolusit** ist ebenfalls unbedeutend, hingegen ist der **Limonit** häufig, jedoch nur als dünner gelbbrauner Überzug der Gesteine. Pseudomorphosen sind gewöhnlich.

**Kalkspat.** Die flächenreichen Kalkspatkrystalle waren schon mehrfach der Gegenstand eingehender Untersuchungen<sup>1)</sup>.

Dem Verf. standen nahezu 1000 Krystalle zur Verfügung; die bisher an dem Kalkspat von Joplin festgestellten Formen sind folgende (die Buchstabenbezeichnung der einzelnen Formen ist nach Goldschmidt's »Index« gewählt).

$o\{111\} = \{0001\}$	$m\cdot\{113\} = \{40\bar{1}1\}$
$a\{10\bar{1}\} = \{11\bar{2}0\}$	$k\cdot\{114\} = \{50\bar{5}2\}$
$b\{2\bar{1}1\} = \{10\bar{1}0\}$	$p\cdot\{100\} = \{10\bar{1}1\}$
$n\cdot\{4.4.11\} = \{50\bar{5}1\}$	$e\cdot\{311\} = \{20\bar{2}5\}$

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 1902, 36, 78—79; 1911, 48, 116. — Bull. soc. franç. miner. 1897, 20, 111—112.

$d \cdot \{211\} = \{10\bar{1}4\}$	$\theta \cdot \{55\bar{7}\} = \{04\bar{4}4\}$
$D \cdot \{255\} = \{01\bar{1}4\}$	$\Xi \cdot \{22\bar{3}\} = \{05\bar{5}4\}$
$\delta \cdot \{410\} = \{04\bar{1}2\}$	$\Sigma \cdot \{44\bar{7}\} = \{0.11.1\bar{1}.4\}$
$\eta \cdot \{33\bar{1}\} = \{04\bar{4}5\}$	$\Phi \cdot \{55\bar{9}\} = \{0.14.1\bar{4}.4\}$
$\kappa \cdot \{22\bar{1}\} = \{04\bar{1}4\}$	$\Omega \cdot \{7.7.1\bar{3}\} = \{0.20.2\bar{0}.4\}$
$\lambda \cdot \{55\bar{3}\} = \{08\bar{8}7\}$	$t \cdot \{310\} = \{24\bar{3}4\}$
$\mu \cdot \{11.11.\bar{7}\} = \{06\bar{6}5\}$	$w \cdot \{410\} = \{31\bar{4}5\}$
$v \cdot \{33\bar{2}\} = \{05\bar{5}4\}$	$e \cdot \{510\} = \{41\bar{5}6\}$
$\pi \cdot \{44\bar{3}\} = \{07\bar{7}5\}$	$F \cdot \{40\bar{1}\} = \{41\bar{5}3\}$
$\varphi \cdot \{11\bar{1}\} = \{02\bar{2}4\}$	$K \cdot \{20\bar{1}\} = \{21\bar{3}4\}$
$\mathcal{A} \cdot \{33\bar{4}\} = \{07\bar{7}2\}$	

Die negativen Rhomboëder sind viel zahlreicher und sehr charakteristisch für dieses Vorkommen; die häufigsten Formen sind  $\delta \cdot \{410\}$  und  $\varphi \cdot \{11\bar{1}\}$ .

Der Verf. beschreibt die einzelnen Formen und 24 Combinationstypen, und gibt die wichtigsten Winkelwerte an. Die häufigsten Zwillinge sind nach  $o \cdot \{111\}$  und  $\delta \cdot \{410\}$  gebildet, weniger gewöhnlich sind solche nach  $p \cdot \{100\}$  und  $\varphi \cdot \{11\bar{1}\}$ . Der Kalkspat ist farblos, weiß oder dunkelgelb, im Inneren der Krystalle ist nicht selten eine blaßviolette Färbung vorhanden. Paragenetisch ist der Kalkspat eines der später gebildeten Mineralien.

**Dolomit.**  $p \cdot \{100\} = \{10\bar{1}4\}$ ; durch Subindividuen gebildete krummflächige Rhomboëder. Dolomit ist mit dem Bleiglanz und der Blende gleichzeitige Bildung, eines der frühest gebildeten Mineralien.

**Smithsonit.** Kleine, gut ausgebildete Krystalle mit  $p \cdot \{100\} = \{10\bar{1}4\}$  und  $\varphi \cdot \{11\bar{1}\} = \{02\bar{2}4\}$ ; gewöhnlich traubig oder stalaktitisch. Pseudomorphosen nach Kalkspat und Dolomit sind häufig.

**Cerussit.** Beobachtet wurden:  $b \cdot \{001\}$ ,  $c \cdot \{010\}$ ,  $a \cdot \{100\}$ ,  $d \cdot \{130\}$ ,  $m \cdot \{110\}$ ,  $i \cdot \{012\}$ ,  $\chi \cdot \{021\}$ ,  $\gamma \cdot \{031\}$ ,  $x \cdot \{102\}$ ,  $S \cdot \{112\}$ ,  $q \cdot \{111\}$ . Sehr häufig Zwillinge nach  $m \cdot \{110\}$ , jedoch werden auch solche nach  $d \cdot \{130\}$  angegeben. Pseudomorphosen nach Bleiglanz und Kalkspat kommen vor.

**Malachit** findet sich nur derb, zuweilen mit faseriger Structur; er ist weit verbreitet.

**Azurit** ist sehr selten.

**Aurichalcit** findet man am besten ausgebildet in der Big Coon-Grube bei Galena. Die nach  $\{010\}$  tafeligen Kryställchen bilden strahlige Aggregate mit freien Enden. Nach der mikroskopischen Untersuchung erwiesen sich dieselben als monoklin, mit drei positiven und drei negativen Orthodomen.

**Hydrozinkit** fand der Verf. nur in Granby, obwohl früher auch andere Fundorte erwähnt wurden. Er bildet weiße, undurchsichtige Überzüge auf Calamin und Smithsonit. Die Analyse ergab:

Berechnet für  $ZnCO_3 \cdot 2Zn(OH)_2$

$CO_2$	44,94	13,60
$H_2O$	12,12	14,10
$ZnO$	72,80	75,30
$SiO_2$	0,14	—
	100,00	100,00

**Calamin.** Die Krystalle sind immer tafelig nach dem Brachypinakoid, und weisen folgende Formen auf:  $c \cdot \{001\}$ ,  $b \cdot \{010\}$ ,  $m \cdot \{110\}$ ,  $e \cdot \{011\}$ ,  $i \cdot \{031\}$ ,

$s\{104\}$ ,  $t\{304\}$ ,  $v\{124\}$ . An dem analogen Pol finden sich  $c$ ,  $e$ ,  $i$ ,  $t$ ,  $s$ , am antilogen Pol nur  $e$  und  $v$ . Sehr oft kommt Calamin in kugeligen, traubigen oder stalaktitischen Formen vor. Pseudomorphosen nach Kalkspat und Dolomit finden sich hauptsächlich zu Granby.

**Muscovit**, nur als kleine Blättchen im Thonschiefer vom Cave Springs; ebenfalls von hier als weißer Überzug des **Kaolinit**s und in den Hohlräumen des Hornsteins (Chert) in der Tree Toad-Grube bei Galena.

**Allophan** als dünne Incrustation mit botryoidischer Oberfläche von brauner oder grüner Farbe, in Gesellschaft von Blende, Chert und einem weichen, thonähnlichem Mineral, in der Big Coon-Grube; grünlichblau in der Irene-Grube, Empire, Kansas.

**Chrysocolla** als dünner, bläulichgrüner Überzug mit anderen Kupfermineralien in der Big Coon-Grube.

**Pyromorphit**, meistens kleine Prismen  $a\{10\bar{1}0\}$  mit  $o\{0004\}$  in mehreren Gruben in der Umgebung von Galena. Pseudomorphosen nach Bleiglanz oder Cerussit kommen auch vor.

**Baryt** bildet tafelige Krystalle nach der Basis; seine Formen sind:  $c\{004\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $d\{102\}$ ,  $u\{104\}$ .

**Anglesit** ist im District verhältnismäßig selten; die Krystalle von Galena mit den Formen:  $c\{004\}$ ,  $b\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $O\{041\}$ ,  $s\{104\}$ ,  $d\{102\}$ ,  $y\{112\}$ .

**Leadhillit** (Refer. siehe diese Zeitschr. 1896, 26, 524 und 1897, 28, 319) kommt nur in Granby vor.

**Caledonit** als grüner, krystallinischer Überzug auf der Big Coon-Grube, wo ebenfalls in kleinen Mengen auch **Linarit** vorkommt.

**Gyps** aus den bituminösen Schiefern von Mastin Ground, nordwestlich von Galena, mit  $b\{040\}$ ,  $V\{110\}$  und  $s\{111\}$ .

**Goslarit** kommt sehr rein in der Gegend von Moll bei Galena vor; er bildet faserige Massen oder haarförmige Krystalle, als Oxydationsproduct der weißen Zinkblende (Americ. Journ. of Sci. 1890, 40 (III), 460—464). Als botryoidaler oder stalaktitischer Überzug auf den Wänden der Schächte und verlassenen Gruben. Die Var. Ferrogoslarit kommt zu Webb City, Jasper Co., Miss., vor (Ref. diese Zeitschr. 1894, 22, 319); der Cuprogoslarit findet sich in der Sunshine-Grube westlich von Galena (Ref. diese Zeitschr. 1904, 34, 206), die Analyse ergab 44,51%  $CuSO_4$ .

**Melanterit** findet man gelegentlich, wenn die Verhältnisse günstig sind, als weiße, haarförmige Kryställchen.

**Chalkanthit** als kleine, blaue prismatische Krystalle in der Irene-Grube in Empire City; mit Blende, Schwefelkies und Kupferkies.

**Copiapit**, einen gelben, krystallinischen Überzug auf Schwefelkies bildend, bei Galena und Cave Springs.

**Asphalt** ist häufig zu Joplin und Webb City, hingegen selten bei Galena.

Die paragenetische Reihenfolge der primär gebildeten Mineralien ist die folgende: Dolomit, Bleiglanz, Blende, Kupferkies, Markasit, Schwefelkies, Kalkspat, Schwerspat; die drei ersten Species gehören der ersten Periode der Erzablagerung an.

Ref.: K. Zimányi.



**2. A. Bello** (in Lissabon): **Portugiesische Mineralien** (Bull. Soc. Portug. Sc. Nat., Sitz. des 24. Nov. 1908, 2 (3), 4).

In dieser Notiz werden portugiesische Mineralien und Vorkommen solcher zusammengestellt, welche in den umfassenden Schriften: »Die Mineralfundstätten der Iberischen Halbinsel« (von Dr. Tenne in Berlin und S. Calderon in Madrid, 1902) und »Die nutzbaren Mineralien Spaniens und Portugals« (von Joh. Ahlburg, 1907) nicht aufgenommen bzw. nach deren Erscheinen gefunden worden sind.

**Gediegenes Kupfer.** In Aljustrel und auf der Grube San Domingos (Alemtejo) in der wohl bekannten verästelten (dendritischen) Form; in ziemlich vollkommenen oktaëdrischen Krystallen auf der Grube Cova Redonda.

**Schwefel.** Krystalline Absätze in den Wasserleitungen der Furnas auf San Miguel (Azoren).

**Gediegenes Gold.** Kommt in kleinen für die Gewinnung wenig lohnenden Mengen an verschiedenen Orten des Landes vor; neuerdings im eisernen Hut von Pyritmassen auf dem Bergwerk Caveira (Alemtejo) und in kleinen Quarzgängen auf der Grube Fisga bei Gondomar unfern Porto mit gewissem Erfolg gewonnen. Außerdem im Sande des Flusses Zézere [wie überhaupt im Sande aller aus dem Estrella-Gebirge herabkommenden Flüsse. D. Ref.] und in den Bergwerken Banjos bei Gondomar.

**Antimonglanz.** Neben den bekannten zum Teil massenhaften Vorkommen, ist die Grube Herdade das Palmas bei Montemór zu nennen. Auf der Grube Ribeiro da Igreja bei Vallongo (Porto) kommt er hier und da in ziemlich vollkommenen Krystallen vor.

**Molybdänglanz.** Früher nur vom Dorfe Paraiso bei Porto bekannt. Nun auch in Quarzgängen zu Porto Arado im Gerez-Gebirge und zu Sabugal gefunden.

**Blende.** In den Bergwerken von Varzea de Trevôes. Manchmal in kleinen Tetraëdern.

**Heteromorphit.** Auf den Gruben Montalto und Ribeiro da Igreja bei Vallongo.

**Pyrit.** Neu sind Würfel aus den Gruben von Aljustrel und Ribeiro da Igreja und aus Monte Braz (Guarda), Praia da Victoria bei Alcobaça; Würfel mit Oktaëder zu Marmaroza; Würfel, Dodekaëder und Dyakisoktaëder [soll wohl Dyakisdodekaëder heißen] auf der Grube Panasqueira und in Pentagondodekaëdern von der Grube Lapa bei Penacova.

**Mißpickel.** Auf der Grube Prenda bei Cuba (Alemtejo) und zu San Jorge bei Villa da Feira.

**Kupferkies.** Auf den Gruben von Aljustrel und auf Cova Redonda.

**Löllingit.** Zu Sabugal, als krystalline Überzüge.

**Arsenolith.** Bildet kleine krystalline weiße Krusten auf der Grube San Domingos; hier und da in kleinen Krystallen, Oktaëder neben untergeordnetem Dodekaëder zeigend. [Man darf wohl an der Mineralnatur dieser Gebilde zweifeln und sie bis auf weiteres als Sublimationsproducte, entstanden bei der Röstung der arsenhaltigen Erze im Freien, also als künstlich, betrachten. D. Ref.]

**Molybdänocker.** Zu Porto Arado mit Molybdänglanz (s. oben) in kleinen erdigen Krusten und in strohgelben nadelförmigen Krystallen [?].

**Wolframocker.** Auf der Grube Matta da Rainha bei Penamacor, gelb, pulverig, auf Wolframit.

**Quarz.** Auf dem Gerez-Gebirge in großen, wasserhellen, zu Cintra in bipyramidalen Krystallen. Amethyst auf dem Extremo-Gebirge, in der Provinz Minho, in durchsichtigen tief gefärbten Krystallen und zu Azoia am Roca-Vor-gebirge; Rosenquarz in Krystallen zu Felgueiras de Cantagallo (Provinz Beira-Alta); blauer Quarz (Sapphirquarz) auf dem Gerez-Gebirge, sehr selten.

**Chalcedon.** Zu Azoia (s. oben) und Sabugal.

**Zirkon.** In kleinen Krystallen mit Riebeckit und Albit zu Alter Pedroso (Alemtejo), vom Ref. früher mitgeteilt.

**Rotkupfererz.** Auf der Grube Juliana, manchmal in Oktaëdern, und in den Kupfergruben von Villa Velha do Rodam, zum Teil in Malachit umgewandelt.

**Hämatit.** Auf dem Gerez-Gebirge, auf Terceira (Azoren) und zu Ponta do Sol auf Madeira. Erdig kommt er auf dem Portel-Gebirge und zu Asfamille bei Rio de Mouro (Cintra) vor.

**Zinnerz.** Zu Goes, Sabugal und auf der Grube Carvalhinhos bei Boticas, gewöhnlich in Zwillingen.

**Limonit.** Zu Arrayollos, Quadramil (Bragança), Villa Nova de Portimão (Algarve), Sabugal und Villa Velha do Rodam. Erdig zu Montachique bei Lissabon und Asfamille. Pseudomorph nach Pyrit, in sehr vollkommenen Würfeln bei Ribeira de Vella (Guarda).

**Opal.** Zu Minarvella (Cintra), Felgueiras de Cantagallo, Rebordosa bei Porto. Kieselguhr zu Figueiró dos Vinhos.

**Kalkspat.** Zu Coitadinhas bei Extremoz in einfachen Rhomboëdern; Rhomboëder mit Prisma auf der Quinta de Dona Maria (Extremoz); Skalenöeder mit Rhomboëder und Prisma zu Pederneira (Thomar) und auf dem Monsanto-Gebirge bei Lissabon.

**Eisenspat.** Zu Pedro d'Amuelle (Odemira) und Angra de Segra (Pedras Salgadas).

**Scheelit.** Außer dem schon bekannten Fundorte von Tapada (am Douro-Fluß) findet sich dieses Mineral auf der Grube Iffanes bei Bragança, wo es in krystallisierten weißen Massen vorkommt.

**Wolframit.** Gruben Badosa und Valle das Moças im District Vizeu, Queiriga bei Villa Nova de Portimão (Algarve), zu Mello (Gouvêa) und Fundão.

**Ferberit.** Selten, zu Panasqueira bei Covilhã, krystallisiert. Auch auf den Gruben von Pinhel und Aldeia do Carvalho.

**Columbit.** Im Quarz zu Sabugal.

**Skorodit.** Zu Panasqueira, in grünen, braunen oder violblauen Krystallen.

**Carnotit.** Krystalline goldgelbe Überzüge zu Sabugal. Ist schwach radioactiv.

**Autunit.** In der Gegend von Sabugal, mit Carnotit und Torbernit in kleinen grünlichgelben Krystallblättchen.

**Orthoklas.** Von dem längst bekannten Fundort, dem Gerez-Gebirge, stammen sehr vollkommene Krystalle von bis 40 cm Länge in der Richtung der *c*-Axe. Außer einfachen Krystallen, Zwillinge nach den drei gewöhnlichsten Gesetzen. Bavenoer Zwillinge kommen auch im Cintra-Gebirge häufig vor. Unweit des Extremo-Gebirges, bei Monção finden sich einfache Krystalle und Bavenoer Zwillinge, bis 45 cm lang, auch Bavenoer Drillinge, deren äußere Individuen nach dem Manebacher Gesetz verzwillingt sind.

**Albit.** In vollkommenen Krystallen auf dem Gerez-Gebirge und in der Nachbarschaft des Extremo-Gebirges (Provinz Minho). Perthit im Gerez, mit der krummen Form der Dolomitrhomboëder [?]. Von hier auch Schriftgranit in schönen Stufen.

**Granat.** In den Schiefen von Paredes, bei der Kapelle von Santo-Antonio dos Lagares und im Fichtenwald von Camarido bei Caminha, in Dodekaëdern; zu Monforte (Alemtejo) in der Combination des Dodekaëders mit dem Ikositetraëder [wohl {211}].

**Vesuvian.** Zu Santa Eufemia (Cintra-Gebirge), am Contact des Gneißes [soll wohl heißen »des Granits«] mit dem jurassischen Kalkstein, sehr vollkommene tiefgrüne Krystalle mit den Formen: Basis, zwei Pyramiden der Hauptreihe, zwei ditetragonale Pyramiden, das erste und das zweite (tetragonale) und ein ditetragonales Prisma. Auch zu Azoia (s. oben), hier faserig, und in großen Krystallen eingewachsen im metamorphosierten Kalkstein zu Barbacena (Alemtejo).

**Chiastolith.** Auf den Wolframgruben zu Villa Nova de Paiva.

**Zoisit.** In stengeligen hellgrauen Massen, eingeschlossen im Rauchquarz vom Gerez.

**Muscovit.** In kleinen Krystallen im Granit zu Minarvella, auch zu Gouvêa, Castanhães (Guarda) und Villa Nova de Paiva.

**Epidot.** Kleine gestreifte olivengrüne Knollen im Gerez.

**Biotit.** Sehr vollkommene dunkelgrüne Krystalle in demselben Gebirge.

**Turmalin.** In der Nachbarschaft des Extremo-Gebirges bei Melgaço, mit Feldspatkrystallen, in den Quarziten von Amarante, Vianna do Castello und zu Guarda.

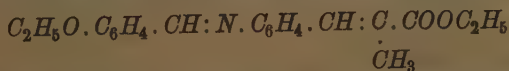
**Asbest.** Zu Villa Nova de Paiva, Castro Roupal und Vinhó bei Macedo de Cavaleiros; Pinhel im Alemtejo.

**Uranophan.** In radial divergent struierten derben Massen von citrongelber Farbe zu Sabugal.

Ref.: V. Souza-Brandão.

**3. D. Vorländer** (in Halle a. S.): Über durchsichtig klare, krystallinische Flüssigkeiten (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1908, 41 (II), 2033—2052).

Es werden neue, doppelbrechende krystallinische Flüssigkeiten beschrieben, welche nicht trübe, sondern vollkommen klar und durchsichtig sind. Sie entstehen bei der Condensation von Anisaldehyd, Äthoxy-benzaldehyd und Phenylbenzaldehyd mit  $\alpha$ -substituierten p-Amino-zimtsäureestern, z. B.



Unter dem Ultramikroskop erweisen sich diese Flüssigkeiten als frei von jeder Trübung, Beimengung oder Suspension. Im convergenten polarisierten Lichte zeigt sich die sehr starke Doppelbrechung der klaren Schmelze an prachtvollen, einaxigen Interferenzfiguren und zwar verhält sich die Flüssigkeitsschicht so wie ein klarer Dünnschliff, der aus einem einzigen durchsichtigen Quarz- oder Kalkspatkrystall senkrecht zur Hauptaxe geschnitten ist.

Im ersten Teile: »Die molekulare Gestalt der krystallinisch-flüssigen Substanzen« werden die in früheren Auszügen (diese Zeitschr. 1910, 47, 688, 691) schon referierten Untersuchungen Vorländer's weiter ausgeführt, wonach das Molekül eine möglichst lange Structur haben muß, um krystallinisch-flüssig zu



sein. Zwischen chemischen Aufbau (langgestreckte Kettenform) und Grad des krystallinisch-flüssigen Zustandes ergaben sich folgende Beziehungen:

1) Bei der Verlängerung der Kette des Esterradicals geht das krystallinisch-flüssige Existenzgebiet über ein Maximum hinweg, welches meistens bei *n*-Propyl und -Äthyl liegt. 2) Bei der Verlängerung der in Parastellung befindlichen Radicale Methoxyl, Äthoxyl, Phenyl wird regelmäßig durch Übergang von Methyl zu Äthyl das krystallinisch-flüssige Existenzgebiet vergrößert; Phenyl steht dem Äthoxyl nahe und übertrifft es zuweilen. 3) Durch Einführung von Radicalen in die  $\alpha$ -Stellung nach der Reihe Methyl, Äthyl, Phenyl (Isopropyl) wird der krystallinisch-flüssige Zustand herabgedrückt.

Der Verf. und Herr Kasten stellten krystallinisch-flüssige Substanzen dar, welche zugleich optisch activ sind, nämlich die Arylidenamino-zimtsäure-amytester. Diese haben wie die Arylcholesterine die Eigenschaft, sehr intensiv farbig zu schillern.

Die Circularpolarisation erreicht in der Anisalamino-zimtsäure-, Anisalamino- $\alpha$ -methylzimtsäure-, Äthoxybenzalamino- $\alpha$ -äthylzimtsäure-act. Amylester außerordentlich hohe Werte; Drehung homogener Schmelzen gleicher Teile der beiden Anisalamylester bei 1 mm Schichtdicke für *Na*-Licht und Zimmertemperatur beträgt  $+5300^{\circ}$  (gemessen  $+106^{\circ}$  für 0,02 mm Dicke). Die Drehung ist also 200—300mal so groß als bei Quarz.

Der optisch active Amylester bringt die krystallinische Flüssigkeit zuweilen in einen stark circularpolarisierenden Zustand; die neuen Phasen treten zu den übrigen hinzu, sodaß die Zahl der Phasen und auch das Existenzgebiet der act. Amylester größer ist als bei normalen Butyl- oder iso-Amylestern.

Im zweiten Teile über die Gestalt der krystallinischen Flüssigkeiten aus Aryliden-amino- $\alpha$ -aphyl-zimtsäureestern wird auseinandergesetzt, daß die Phase bei schlierenförmiger und strahlenförmiger Anordnung der Krystallstäbchen trübe, bei paralleler Anordnung dagegen klar ist. Durch Druck kann man die krystallinischen Flüssigkeiten nach Belieben im trüben oder klaren Zustand erhalten; durch gelindes Hin- und Herschieben des Deckglases lassen sich die flüssigen Stäbchen vieler Ester, z. B. Anisal-amino-zimtsäureester, Äthoxybenzalamino-zimtsäureester, parallel stellen und aufrichten: die trüben Schmelzen verwandeln sich in klare.

Als Übergangspunkte werden folgende angegeben:

Äthoxybenzalamino- $\alpha$ -methyl-zimtsäureäthylester:	$76^{\circ}$ , $95^{\circ}$ , $124^{\circ}$ ,
- $\alpha$ -äthyl-                                    -	: $45^{\circ}$ , $61^{\circ}$ , $73^{\circ}$ ,
Anisalamino-zimtsäureäthylester:	$106^{\circ}$ , $109^{\circ}$ , $117^{\circ}$ , $138^{\circ}$ ,
Phenylbenzalamino-zimtsäureäthylester:	$145^{\circ}$ , $178^{\circ}$ , $204^{\circ}$ , $207^{\circ}$ , $216^{\circ}$ .

Da die klaren, krystallinischen Flüssigkeiten sich bis auf Zimmertemperatur abkühlen und im unterkühlten Zustand 3 bis 5 Minuten lang halten lassen bis zum Beginn des Erscheinens der krystallinisch-festen Phase, wird das Experimentieren mit diesen Substanzen sehr erleichtert.

Der Nachweis für die einaxige Structur der flüssigen Krystalle und damit für die lineare Gestalt der Moleküle und die stäbchenförmige Structur der flüssigen Krystalle wird durch Beobachtung im convergenten polarisierten Lichte an den Axenbildern flüssiger Krystalle bewiesen. Die klaren krystallinischen Flüssigkeiten der  $\alpha$ -aphylierten Arylidenamino-zimtsäureester geben ein scharfes, auch bei Drehung unverändertes, vollkommen einaxiges Interferenzsystem, welches



von dem einer festen, einaxigen, senkrecht zur optischen Axe geschnittenen Krystallplatte nicht zu unterscheiden ist.

Mehr als zweimal so stark als bei Kalkspat ist die Doppelbrechung der klaren durchsichtigen Flüssigkeit aus den  $\alpha$ -methylierten und  $\alpha$ -äthylierten Zimtsäureäthylestern. Eine Reihe pseudoisotroper Präparate wurde mit dem Viertelundulationsglimmerblättchen geprüft. Es ergab sich, daß das einaxige Interferenzsystem im convergenten Lichte bei allen untersuchten Präparaten gleich und positiv einaxig ist. Bei äußerem Drucke werden die flüssigen Krystalle gekrümmt und geknickt; die Verzerrungen und Zwischenfiguren in den Axenbildern sind ähnlich jenen, welche bei der Kalkspatdoppelplatte von Brezina auftreten, in welcher zwei sehr wenig schief zur optischen Axe geschnittene Kalkspatplatten zusammengefügt sind. Die Kreise werden unter passendem Drucke elliptisch deformiert und die Interferenzfiguren entsprechen dann genau den zwei-axigen Krystallen von Sanidin-Feldspat. An Schichten von wenigen Hundertsteln mm Dicke geben die stark circularpolarisierenden activen Amylester ein farbiges Gesichtsfeld, weite Ringe ohne Kreuz wie eine 8 mm dicke Quarzplatte und mit Viertelundulationsglimmerblättchen die rechte Airy'sche Doppelspirale.

Weitgehende Parallelen in den optischen Verhältnissen flüssiger und fester Krystalle sind in vorliegender Arbeit erwiesen.

Ref.: K. Stöckl.

#### 4. C. Försterling (in Göttingen): Die optischen Constanten von Eisenglanz (N. Jahrb. f. Min. usw. 1908, Beil.-Bd. 25, 344—365).

Die optischen Constanten ( $n$  = Brechungsindex;  $k$  = Absorptionsindex) von Eisenglanz werden dadurch ermittelt, daß man die Schwingungsellipse des an einer Eisenglanzplatte reflectierten Lichtes bei einfallendem linear polarisiertem Lichte mißt. Die Messungen wurden ausgeführt an der nämlichen Platte, mit welcher Voigt (Ann. d. Phys. 1907, (4) 22, 129; diese Zeitschr. 1910, 47, 79) die Elasticitätsconstanten dieses Minerals bestimmt hatte (Eisenglanzplatte aus Peder Anker's Grube auf Langö bei Kragerö). Die Platte war parallel der optischen Axe geschnitten; sie war sehr homogen; als spiegelnde Fläche konnte über 4 qcm benutzt werden. Als Lichtquelle diente eine Nernstlampe. Mit Hilfe eines Hilger'schen Monochromators wurden aus dem Spectrum folgende Bezirke abgesondert: Rot von 631 bis 640  $\mu\mu$ ; Gelb von 580 bis 596  $\mu\mu$ ; Grün von 563 bis 569  $\mu\mu$ ; Blau um 446  $\mu\mu$ . Folgende Tabelle enthält die Resultate:

Farbe	Brechungsindices			Absorptionsindices		$n \cdot k$		Haupteinfallswinkel		Hauptazimut	
	$n_1$	$n_2$	Doppelbrech. $n_2 - n_1$	$k_1$	$k_2$	$n_1 \cdot k_1$	$n_2 \cdot k_2$	1. Hauptlage $\Phi_1$	2. Hauptlage $\Phi_2$	$\Psi_1$	$\Psi_2$
Rot	2,87	3,05	0,18	0,0670	0,0875	0,192	0,267	70° 10'	72° 0'	20 30'	40 0'
Gelb	2,88	3,11	0,23	0,111	0,135	0,349	0,420	70 40	72 30	3 0	3 30
Grün	2,92	3,17	0,25	0,126	0,173	0,368	0,548	71 20	72 40	4 0	6 0
Blau	2,84	2,97	0,13	0,305	0,377	0,866	1,12	71 20	73 0	9 30	11 40

Wie die Tabelle zeigt, haben die Brechungsindices zwischen  $\lambda = 565$  und  $\lambda = 446 \mu\mu$  ein Maximum; das gleiche gilt für die Doppelbrechung. Die Absorptionsindices steigen stetig mit abnehmender Wellenlänge.

Ref.: K. Stöckl,

**5. F. Schwietering** (in Göttingen): **Beiträge zur Kenntnis der partiellen und der totalen Reflexion des Lichtes an durchsichtigen inactiven Krystallen** (N. Jahrb. f. Min. usw. 1908, Beil.-Bd. 26, 296—380).

Vorliegende Arbeit ist ein sehr wertvoller Beitrag zur Aufklärung der Polarisationsverhältnisse der Grenzstrahlen der Totalreflexion. Die Grundlagen der Untersuchung werden in den beiden ersten Capiteln entwickelt. Diese Grundlagen sind:

1. Die Grenzbedingungen, welche aus den Grundgleichungen der elektromagnetischen Lichttheorie gefolgt sind. 2. Die Potier'sche Relation (Journ. d. Physique 1894, (2) 10, 350) zwischen den Orientierungswinkeln  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  der Normalen und den Fortpflanzungsgeschwindigkeiten  $q_1, q_2$  zweier beliebiger, in einem Krystall fortschreitender Wellen:

$$(q_1^2 - q_2^2) [\sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \cos (\varphi_1 - \varphi_2) + \cos \alpha_1 \cos \alpha_2] \\ \pm (q_1^2 \operatorname{tg} s_1 \sin \alpha_2 + q_2^2 \operatorname{tg} s_2 \sin \alpha_1) \sin (\varphi_1 - \varphi_2) = 0.$$

In dieser Potier'schen Relation ist

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{q^2 - a_{22}}{a_{12} \cos \varphi - a_{23} \sin \varphi}; \\ \pm \operatorname{tg} s = \frac{(a_{11} - q_2) \sin \alpha \cos \varphi - a_{12} \cos \alpha - a_{13} \sin \alpha \sin \varphi}{q^2 \sin \varphi}$$

[hier bedeuten:  $\alpha_1, \alpha_2$  die Orientierungswinkel der Polarisationsrichtung;  $s_1, s_2$  die Winkel zwischen Strahl und Wellennormale;  $a_{hk}$  die Polarisationsconstanten].

In ein einfachbrechendes Medium  $M_1$  sei ein Krystall  $M_2$  eingebettet. Eine ebene linear polarisierte Welle falle in der Richtung  $LO$  auf die Grenzebene; im allgemeinen entstehen zwei gebrochene Wellen, eine schnellere  $W_1$  und eine langsamere  $W_2$  mit den Normalengeschwindigkeiten  $q_1, q_2$ . Damit nur  $W_1$  oder nur  $W_2$  auftritt, muß die einfallende Welle ein bestimmtes Polarisationsazimut  $\varepsilon_1$  oder  $\varepsilon_2$  haben, das mit  $LO$  veränderlich ist. Diese Azimute  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  werden als uniradiale Polarisationsazimute der einfallenden Welle bezeichnet. Ihnen entsprechen die uniradialen Polarisationsazimute  $\varrho_1, \varrho_2$  der reflectierten Welle  $W_2$ . Die den Azimute  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varrho_1, \varrho_2$  entsprechenden Polarisationsrichtungen seien  $p_1, p_2, q_1, q_2$ .

III. Capitel. *Über die Anwendung der Potier'schen Relation auf die bei der Brechung und Reflexion im Innern einer Krystallplatte aus einer einfallenden Welle entstehenden Wellen.*

Eine geradlinig polarisierte Welle  $W$  fällt auf eine planparallele Platte eines doppelbrechenden Krystalls. Dann entstehen beim Eintritt durch Brechung an der ersten Fläche zwei Wellen  $W_a$  und  $W_b$  und durch Reflexion von  $W_a$  und  $W_b$  an der zweiten Fläche  $W_c$  und  $W_d$ . Für diese Wellen werden die Potier'schen Relationen entwickelt  $f(\varphi_h, \varphi_k) = 0$ ;  $h, k = a, b, c, d$ ;  $h$  aber stets verschieden von  $k$ .  $\varphi_a, \varphi_b, \varphi_c, \varphi_d$  sind die Wurzeln der Kirchhoff'schen Gleichung:

$$[a_{11} - 2a_{31} \operatorname{tg} \varphi + (a_{33} - h^2) \operatorname{tg}^2 \varphi] [a_{22} + (a_{22} - h^2) \operatorname{tg}^2 \varphi] = \\ (a_{12} - a_{23} \operatorname{tg} \varphi)^2 (1 + \operatorname{tg}^2 \varphi).$$

Mit  $h$  ist die constante Größe  $\frac{q}{\sin \varphi}$  bezeichnet.

IV. Capitel. *Gesetze der partiellen Reflexion, die aus den Grenzbedingungen und der Potier'schen Relation folgen.*

Cosinusetz von A. Potier für die Polarisationsazimute geradlinig polarisierter Wellen. Auf die Grenzebene des Krystalls möge eine linear polarisierte Welle mit dem Polarisationsazimut  $\varepsilon$  in einer beliebigen Richtung  $LO$  unter dem Winkel  $i$  auffallen.  $\varrho$  sei das Polarisationsazimut der in der Richtung  $OM$  reflectierten Welle.  $\varphi_1, \varphi_2$  seien die Brechungswinkel;  $\gamma_1, \gamma_2$  die Polarisationsazimute;  $g_1, g_2$  die Normalengeschwindigkeiten der gebrochenen Wellen  $W_1, W_2$ .  $E$  sei die Amplitude für die einfallende Welle;  $R$  jene für die reflectierte Welle;  $G_1, G_2$  jene für die gebrochenen Wellen. Von der entgegengesetzten Seite unter dem Winkel  $-i$  möge in derselben Einfallsebene eine linear polarisierte Welle mit dem Polarisationsazimut  $e$  einfallen. Die Amplitude dieser einfallenden Welle sei  $E'$ , die der reflectierten Welle  $R'$ , die der gebrochenen Wellen  $W_3$  und  $W_4$  sei  $G_3$  und  $G_4$ . Das Polarisationsazimut der in der Richtung  $OL$  unter dem Winkel  $+i$  reflectierten Welle sei  $r$ . Aus den Grenzbedingungen und der Potier'schen Relation ergibt sich die Gleichung:

$$ER' \cos(\varepsilon - r) = RE' \cos(\varrho - e)$$

für alle Winkel  $i$  der partiellen Reflexion. Dieses Cosinusetz ist von Potier abgeleitet (Beweis für das Princip von der Reciprocität der Zustrahlung für die Krystallreflexion). Aus der Rechnung ergibt sich ferner, daß die bei der Reflexion stattfindende Amplitudenschwächung durch die Umkehr des Strahlanganges nicht geändert wird. Setzt man

$$\beta = \frac{R}{E}; \quad b = \frac{R'}{E'},$$

so läßt sich obige Relation schreiben:

$$\frac{\cos(\varepsilon - r)}{\cos(\varrho - e)} = \frac{\beta}{b}$$

( $\beta$  und  $b$  werden die Schwächungscoefficienten, d. h. die Quotienten der Amplitude des reflectierten und des einfallenden Strahles genannt).

Über diese Gleichung stellt Schwietering folgenden Satz auf: »Diese Gleichung stellt eine für das ganze Gebiet der partiellen Reflexion gültige Beziehung dar zwischen den Polarisationsazimuten zweier in derselben Einfallsebene unter den Winkeln  $+i$  und  $-i$  einfallenden Wellen, den zugehörigen Polarisationsazimuten der reflectierten Wellen und den zugehörigen Schwächungscoefficienten«.

Ist speciell  $\varepsilon - r = 90^\circ$ , so verschwindet in obiger Gleichung der Zähler; wenn  $\beta$  und  $b$  endliche Werte haben, so muß mit dem Zähler gleichzeitig der Nenner 0 werden, d. h.  $\varrho - e = 90^\circ$  sein. (Specieller Fall des Principes von der Reciprocität der Zustrahlung.) Wenn sich in der Richtung  $LO$  ein nach dem Azimut  $\varepsilon$  polarisierender Nicol  $N_I$  befindet, in der Richtung  $MO$  ein Nicol<sub>II</sub>, welcher nach dem Azimut  $e = \varrho + 90^\circ$  polarisiert, so wird für den Einfall des Lichtes unter dem Winkel  $+i$  und unter dem Winkel  $-i$  das reflectierte Licht vollkommen ausgelöscht.

Es wird dann mit Hilfe der uniradiellen Polarisationsrichtungen die allgemeine Bedingung entwickelt, unter welcher eine Welle durch Reflexion voll-

ständig ausgelöscht wird. Dann wird die Gleichung  $\frac{\cos(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\cos(\varrho_1 - \varrho_2)} = \beta_1 \cdot \beta_2$  abgeleitet, welche eine für alle Winkel  $i$  der partiellen Reflexion gültige Beziehung zwischen den uniradien Polarisationsazimuten  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  der einfallenden Welle, den entsprechenden Azimuten  $\varrho_1, \varrho_2$  der reflectierten Welle und den entsprechenden Schwächungscoëfficienten  $\beta_1, \beta_2$  darstellt.

6. Prüfung und Anwendung der erhaltenen Gesetze. Die Potier'sche Cosinusformel wird für die uniradien Polarisationsrichtungen an Kalkspat geprüft und gezeigt, daß tatsächlich  $\frac{\cos(\varepsilon_o - r_o)}{\cos(\varrho_o - e_o)}$  gleich ist  $\frac{\beta_o}{b_o}$ ; für den ersten Quotienten ergibt sich nämlich: 0,52459, für den zweiten 0,52464. — Ebenso erweist sich das Potier'sche Cosinusetz auch für die uniradien Polarisationsazimute als richtig; die Rechnung ergibt für  $\frac{\cos(\varepsilon_e - r_e)}{\cos(\varrho_e - e_e)}$  den Wert 1,6575, für  $\frac{\beta_e}{b_e}$  den Wert 1,6574. — Die Durchrechnung für die Formel

$\frac{\cos(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\cos(\varrho_1 - \varrho_2)} = \beta_1 \cdot \beta_2$  ergibt für Kalkspat folgende Werte:

$$\frac{\cos(\varepsilon_o - \varepsilon_e)}{\cos(\varrho_o - \varrho_e)} = 0,05387; \text{ und } \beta_o \cdot \beta_e = 0,05387,$$

ebenso für

$$\frac{\cos(e_o - e_e)}{\cos(r_o - r_e)} = 0,06226; b_o \cdot b_e = 0,06231.$$

In dem Capitel V: »Die Beziehung des Polarisationwinkels zu den uniradien Polarisationsrichtungen in der reflectierten Wellenebene« wird die Definition des Polarisationwinkels von F. E. Neumann (Ges. Werke 1906 (1835), 2, 445, Formel 12) [»Polarisationwinkel  $i^*$  ist jener Winkel, unter dem natürliches Licht einfallen muß, damit es nach der Reflexion an dem Krystall vollständig polarisiert ist; das Azimut dieser Polarisationsebene  $\mathfrak{P}$  wird die Ablenkung  $\alpha$  der Polarisationsebene genannt«] und die Definition von J. Mac Cullagh [»Polarisationwinkel ist jener Einfallswinkel, der die Eigenschaft hat, daß die uniradien Polarisationsrichtungen in der reflectierten Wellenebene zusammenfallen«] miteinander verglichen; die Entwicklung ergibt, daß die beiden Definitionen inhaltlich nicht identisch sind. »Fällt das Licht unter dem nach Neumann definierten Polarisationwinkel auf den Krystall, so fallen in der reflectierten Wellenebene die uniradien Polarisationsrichtungen nicht immer zusammen. Die Annäherung der beiden Richtungen ist nur dann eine vollständige, wenn in der einfallenden Wellenebene keine der beiden uniradien Polarisationsrichtungen  $p_1$  und  $p_2$  parallel oder senkrecht zur Einfallsebene liegt.« Wenn die Einfallsebene eine optische Symmetrieebene des Krystalls ist, so fallen für den Polarisationwinkel  $i^*$  die uniradien Richtungen der reflectierten Welle nicht zusammen. Es werden die uniradien Polarisationsazimute  $\varepsilon_o$  und  $\varepsilon_e$  in der einfallenden und  $\varrho_o$  und  $\varrho_e$  in der reflectierten Wellenebene für Kalkspat berechnet zu:  $\varepsilon_o = 97^\circ 41,6'$ ;  $\varepsilon_e = 6^\circ 6,4'$ ;  $\varrho_o = 176^\circ 15,6'$ ;  $\varrho_e = 176^\circ 21'$ . Die Forderung der Theorie, daß die zu  $i^*$  gehörigen Azimute gleich sind, also  $\varrho_o = \varrho_e$ , ist erfüllt (Unterschied nur  $5,4'$ ).

VI. Capitel. Eine charakteristische Eigenschaft der uniradien Polarisationssaximute für den Einfall des Lichtes unter den positiven und negativen Grenzwinkeln.



Das Potier'sche Cosinusgesetz wird auf die Grenzwinkel  $I_1$ ,  $I_2$  der Totalreflexion angewendet. Es wird der Satz abgeleitet: »Die beiden Grenzwinkel  $I_1$  und  $I_2$  der Totalreflexion sind vor allen anderen Einfallswinkeln dadurch gekennzeichnet, daß für sie und zwar nur für sie die Beziehungen  $E_1 = R_1$ ;  $P_1 = E_1$  oder  $E_2 = R_2$ ;  $P_2 = E_2$  zwischen den uniradialen Polarisationsazimuten Gültigkeit haben«. Dieser Satz beruht darauf, »daß das Gleichwerden zweier Wurzeln der Kirchhoff'schen Gleichung eine notwendige und hinreichende Bedingung für die Existenz eines Grenzwinkels darstellt«. Zur Erläuterung obiger vier Beziehungen wird bemerkt: »Als erste oder zweite uniradiale Polarisationsrichtung im Außenmedium wird diejenige bezeichnet, für welche nur die schnellere oder nur die langsamere gebrochene Welle im Krystall auftritt. Der erstere innere Grenzwinkel  $I_1$  ist dann dadurch ausgezeichnet, daß die nach der ersten uniradialen Polarisationsrichtung genommene Komponente der Amplitude der einfallenden Welle vor ihm noch partiell, aber hinter ihm schon total reflectiert wird. Dagegen wird die auf die zweite uniradiale Polarisationsrichtung entfallende Amplitudenkomponente zu beiden Seiten von  $I_1$  partiell reflectiert.«  $E_1$ ,  $E_2$  bezeichnen die ersten uniradialen Polarisationsazimute für zwei unter den inneren Grenzwinkeln  $+I_1$  und  $-I_1$  einfallenden Wellen;  $P_1$  und  $R_1$  die entsprechenden Azimute nach der Reflexion; die Größen  $E_2$ ,  $E_2$ ;  $P_2$ ,  $R_2$  beziehen sich auf die zweiten uniradialen Polarisationsazimute für die unter den äußeren Grenzwinkeln  $+I_2$  und  $-I_2$  einfallenden und dann reflectierten Wellen.

#### VII. Capitel. Übertragung der Potier'schen Relationen und der mit ihrer Hilfe gewonnenen Resultate auf das Gebiet der Totalreflexion.

Durch functionentheoretische Überlegungen wird bewiesen, daß die Potier'schen Relationen auch für erlöschende Wellen angewendet werden dürfen, welche im Gebiete der Totalreflexion auftreten. Sodann wird die Potier'sche Cosinusformel für das Gebiet der Totalreflexion transformiert. Hier sind die uniradialen Schwingungen nicht mehr gerade Linien, sondern im allgemeinen Ellipsen. Die Schwingungsellipse einer unter dem Winkel  $+i$  einfallenden Welle  $W_e$  sei  $\mathcal{E}$ ; ihre Componenten seien  $\mathcal{E}_p$  und  $\mathcal{E}_s$ ; nach der Reflexion sei die Schwingung  $\mathcal{R}$ ; ihre Componenten seien  $\mathcal{R}_p$  und  $\mathcal{R}_s$ ; für die unter dem Winkel  $-i$  einfallenden Wellen gelten die gleichen Bezeichnungen  $\mathcal{E}_p'$ ;  $\mathcal{E}_s'$ ;  $\mathcal{R}_p'$ ;  $\mathcal{R}_s'$ . Die Potier'sche Cosinusformel lautet jetzt:  $\mathcal{E}_p \mathcal{R}_p' + \mathcal{E}_s \mathcal{R}_s' = \mathcal{R}_p \mathcal{E}_p' + \mathcal{R}_s \mathcal{E}_s'$ . »Sie stellt für das ganze Gebiet der Totalreflexion eine Beziehung dar zwischen den elliptischen Schwingungen  $\mathcal{E}$ ,  $\mathcal{E}'$  zweier unter den Winkeln  $+i$  und  $-i$  auf den Krystall treffenden Wellen und den Schwingungen  $\mathcal{R}$  und  $\mathcal{R}'$  der entsprechenden reflectierten Wellen.« Daraus wird folgender Satz abgeleitet: »In dem Gebiet der Totalreflexion falle unter dem Winkel  $+i$  eine Welle mit der Schwingung  $\mathcal{E}$  auf die Grenze des Krystalls, die Schwingung der Welle nach der Reflexion sei  $\mathcal{R}$ . Fällt unter dem Winkel  $-i$  eine Welle mit der Schwingung  $\mathcal{E}'$  ein, die der Schwingungsellipse  $\mathcal{R}$  ähnlich, jedoch in ihrer Lage um  $90^\circ$  gegen sie gedreht ist, so wird die Schwingungsellipse  $\mathcal{R}'$  der reflectierten Welle der Ellipse  $\mathcal{E}$  ähnlich und in ihrer Lage um  $90^\circ$  gegen sie gedreht sein müssen.«

Potier hatte folgenden Satz über die Brechung einer im Krystall einfallenden Welle in das Gebiet innerhalb des ersten Grenzkegels der Totalreflexion abgeleitet und Schwiétring hat den Satz noch besonders bewiesen: »In dem Krystalle  $M_2$  falle eine schnellere oder eine langsamere Welle  $W_1'$  auf die Grenzebene eines Außenmediums  $M_1$ . Sie erzeuge durch Reflexion in dem

Krystall die beiden Wellen  $W_3, W_4$  mit constanter Amplitude. Die Polarisationsrichtung der in der Richtung  $OL$  in das Außenmedium gebrochenen Welle  $W'$  steht dann senkrecht zur Polarisationsrichtung der Welle  $W$ , die beim Einfall in der Richtung  $LO$  im Außenmedium  $M_1$  nach der Brechung in dem Krystall  $M_2$  nur die zu  $W_1$  gehörige langsamere oder schnellere Hilfswelle  $W_2$  entstehen läßt. Dieser Satz wird nunmehr auf das Zwischengebiet der beiden Grenzkegel ausgedehnt:

»Aus einem Krystall trete eine langsamere Welle  $W_2'$  in das Zwischengebiet der beiden Grenzkegel  $\mathbb{R}_1, \mathbb{R}_2$  eines angrenzenden stark brechenden Außenmediums aus, die Schwingungsellipse der in der Richtung  $OL$  gebrochenen Welle sei  $[\delta]^1$ . Eine im Außenmedium in der Richtung  $LO$  einfallende Welle, die nach der Brechung in dem Krystall nicht die Welle  $W_2$ , sondern nur die zu ihr gehörige (inhomogene) Hilfswelle  $\mathbb{W}_1$  erzeugt, habe die uniradiale Schwingungsellipse  $[\varepsilon_1]$ . Die Ellipsen  $[\varepsilon_1], [\delta]$  sind dann einander ähnlich und in ihrer Lage um  $90^\circ$  gegeneinander gedreht. Wenn die Einfallsebene eine optische Symmetrieebene des Krystalls ist, so geht die Ellipse  $[\delta]$  in eine Gerade  $\perp$  oder  $\parallel$  zur Einfallsebene über. Die uniradiale Schwingungsellipse  $[\varepsilon_1]$  geht dann in eine geradlinige Schwingung  $\parallel$  oder  $\perp$  zur Einfallsebene über. Es wird noch folgender Satz abgeleitet: Im Gebiet der Totalreflexion braucht im Gegensatz zur partiellen Reflexion der von den großen Hauptaxen der uniradiellen Schwingungen  $[\varepsilon_1], [\varepsilon_2]$  in der einfallenden Wellenebene gebildete spitze Winkel nicht notwendig stets größer zu sein als jener spitze Winkel, welchen die Hauptaxen der entsprechenden Schwingungen  $[\varrho_1], [\varrho_2]$  in der reflectierten Wellenebene miteinander bilden.

VIII. Capitel. *Die für die minimale Deutlichkeit der beiden Grenzen im Fernrohr charakteristischen Nicolazimute bei streifendem Einfall und bei Totalreflexion des Lichtes.*

1. Streifender Einfall. Der Intensitätssprung, den das Gesichtsfeld an der ersten, inneren Grenze zeigt, rührt von den schnelleren Wellen des elliptisch polarisierten Lichtes innerhalb des ersten, inneren Grenzkegels her; sie werden vor  $OA$  noch gebrochen, hinter  $OA$  nicht mehr.  $P_s^1$  sei das Polarisationsazimut, das ein streifend im Krystall einfallender schnellerer Strahl nach der Brechung mit  $OA$  als Wellennormale besitzt.  $N_s^1$  sei das Nicolazimut, d. h. der Winkel zwischen der Polarisationssebene des Nicols und der Einfallsebene, bei dem die erste Grenze bei streifendem Eintritt der Lichtstrahlen verschwindet.  $P_s^2$  und  $N_s^2$  beziehen sich analog auf die zweite, äußere Grenze, wo der Intensitätssprung nur durch langsamere Wellen hervorgerufen wird.

2.  $N_T^1$  ist das Nicolazimut, für das die erste innere Grenze bei Totalreflexion (Einfall vom Außenmedium) verschwindet;  $N_T^2$  ist jenes Nicolazimut, für das die zweite äußere Grenze bei Totalreflexion verschwindet.

*Fälle, in denen die charakteristischen Nicolstellungen bei streifendem Einfall und bei Totalreflexion übereinstimmen,  $N_s^1 = N_T^1$ ;  $N_s^2 = N_T^2$ .*

Zuerst wird gezeigt: »Die Übereinstimmung der charakteristischen Nicolazimute für das Verschwinden der inneren Grenze bei streifendem Einfall und bei Totalreflexion bedeutet geometrisch, daß die erste uniradiale Polarisationsrichtung einer nach  $OA$  reflectierten Welle senkrecht steht auf der zweiten

<sup>1)</sup> Die eckige Klammer soll das Vorhandensein einer elliptischen Schwingung anzeigen.

uniradialen Polarisationsrichtung einer nach  $OA$  einfallenden Welle«. »Die Übereinstimmung der charakteristischen Nicolazimute für das Verschwinden der äußeren Grenze bei streifendem Einfall und bei Totalreflexion hat die geometrische Bedeutung, daß die zweite uniradiale Polarisationsrichtung einer nach  $OB$  reflectierten Welle senkrecht steht auf der großen Hauptaxe der ersten uniradialen Schwingungsellipse einer nach  $OB$  einfallenden Welle«. Sodann werden folgende zwei Sätze bewiesen:

a) »Das charakteristische Nicolazimut für das Verschwinden der ersten Grenze bei streifendem Eintritt stimmt mit dem charakteristischen Nicolazimut bei der Totalreflexion linear polarisierten oder natürlichen Lichtes stets dann und nur dann überein, wenn die uniradialen Polarisationsrichtungen in der einfallenden Wellenebene  $W_e$  aufeinander senkrecht stehen«.

b) »Das charakteristische Nicolazimut für die minimale Deutlichkeit der zweiten Grenze bei streifendem Eintritt stimmt mit dem charakteristischen Nicolazimut bei der Totalreflexion linear polarisierten oder natürlichen Lichtes stets dann und nur dann überein, wenn in der einfallenden Wellenebene  $W_e$  die große Hauptaxe der ersten uniradialen elliptischen Schwingung senkrecht steht auf der zweiten geradlinigen uniradialen Polarisationsrichtung«. Die Forderungen für a) und b) sind erfüllt, wenn die Einfallsebene eine optische Symmetrieebene des Krystalls ist.

IX. Capitel. *Die Polarisationserscheinungen der Grenzstrahlen bei streifendem Einfall und bei Totalreflexion des Lichtes.*

A) Hier wird untersucht, ob für bestimmte Orientierungen von Grenzebene und Einfallsebene das Polarisationsazimut  $P_s^1$  gleich dem Polarisationsazimut  $P_t^1$  ist, das der erste Grenzstrahl  $OA$  bei der Totalreflexion natürlichen Lichtes aufweist.

1. Satz: Das Polarisationsazimut  $P_s$  wird gleich dem Polarisationsazimut  $P_t^1$ , das der erste Grenzstrahl  $OA$  bei der Totalreflexion natürlichen Lichtes aufweist, wenn für den Grenzwinkel  $I_1$  die uniradialen Polarisationsrichtungen in der einfallenden wie in der reflectierten Wellenebene aufeinander senkrecht stehen.  $P_s^1$  und  $P_t^1$  sind dann gleich dem ersten uniradialen Polarisationsazimut  $P_1$  der reflectierten Welle.

2. Satz: »Ist für den Grenzwinkel  $I_1$  der Winkel  $(p_1, p_2)$  verschieden von dem Winkel  $(q_1, q_2)$ , aber so, daß  $E_1 + P_1 = 180^\circ$  ist, so weisen die Polarisationsazimute  $P_s^1, P_t^1$  der ersten Grenze bei streifendem Einfall und bei Totalreflexion natürlichen Lichtes eine gewisse, von Null verschiedene Differenz auf, welche gleich dem Unterschied der entsprechenden Nicolstellungen  $N_s^1, N_t^1$  ist.«

Hierher gehört der Fall, wo die Grenzebene eines optisch einaxigen Krystalls der optischen Axe parallel ist.

3. Ist auch die Bedingung  $E_1 + P_1 = 180^\circ$  nicht erfüllt, so wird die Differenz der Polarisationsazimute  $P_s^1, P_t^1$  von derjenigen der Nicolazimute  $N_s^1, N_t^1$  verschieden sein.

B) Wann ist die Schwingungsellipse  $\mathfrak{P}_s^2$  der Schwingungsellipse  $\mathfrak{P}_t^2$  ähnlich?

1. »Ist die Einfallsebene eine optische Symmetrieebene des Krystalls, so stimmen die Polarisationsazimute  $P_s^1, P_t^1$  der äußeren Grenzen bei streifendem Einfall und bei Totalreflexion natürlichen Lichtes überein. Sie fallen beide mit dem zweiten uniradialen Polarisationsazimut  $P_2$  zusammen.«



2. »Ist die relative Lage der uniradialen Schwingungen für den äußeren Grenzstrahl  $OB$  in der einfallenden und in der reflectierten Wellenebene verschieden, so jedoch, daß die zweite uniradiale Polarisationsrichtung bei der Reflexion nicht gedreht wird, so besitzt die zweite Grenze bei Totalreflexion natürlichen Lichtes das Polarisationsazimut  $P_2$  und bei streifendem Einfall die Schwingungsellipse  $\mathfrak{P}_s^2$ . Die große Hauptaxe der letzteren bildet mit der Richtung  $q_2$  einen Winkel, welcher gleich dem Unterschied der Nicolazimute  $N_s^2$ ,  $N_t^2$  ist.« Wenn bei einem optisch einaxigen Krystall die Grenzebene der optischen Axe parallel ist, so befindet sich die Polarisationsrichtung des streifend gebrochenen langsameren Strahles parallel oder senkrecht zur Einfallsebene, je nachdem der Charakter der Doppelbrechung positiv oder negativ ist. Wenn die Einfallsebene weder mit dem Hauptschnitt noch mit der zum Hauptschnitt senkrechten Ebene zusammenfällt, so sind die ersten uniradialen Schwingungen  $[p_1]$ ,  $[q_1]$  in der einfallenden und in der reflectierten Wellenebene gegeneinander gedreht. »Folglich sind die Polarisationsverhältnisse an der zweiten Grenze bei streifendem Einfall und bei Totalreflexion natürlichen Lichtes verschieden«.

3. Ist für den zweiten Grenzstrahl die relative Lage der uniradialen Schwingungen in der einfallenden und in der reflectierten Wellenebene verschieden, ohne daß  $E_2 + P_2 = 180^\circ$  ist, so polarisiert dieselbe nicht wie die für  $[p_1]$  bei der Reflexion auftretende Phasenänderung nach der Richtung  $q_2$ . Weil  $[p_1]$ ,  $[q_1]$  Ellipsen sind, wird  $\mathfrak{P}_t^2$  nun eine Ellipse sein müssen; der Winkel der großen Hauptaxe von  $\mathfrak{P}_s^2$ ,  $\mathfrak{P}_t^2$  wird von dem Unterschied der Nicolazimut  $N_s^2$ ,  $N_t^2$  verschieden sein.

Die Polarisationserscheinungen bei streifendem Einfall und bei Totalreflexion natürlichen Lichtes an der ersten wie an der zweiten Grenze sind im allgemeinen verschieden. »Eine Übereinstimmung findet nur dann statt, wenn die entsprechenden charakteristischen Nicolazimute dieselben sind, wenn also an der fraglichen Grenze in der einfallenden Wellenebene die große Hauptaxe der ersten uniradialen Schwingung auf der zweiten uniradialen Polarisationsrichtung senkrecht steht. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn die Einfallsebene eine optische Symmetrieebene des Krystalls ist.

X. Capitel. *Bemerkungen zu der Arbeit von F. Koláček über die charakteristischen Nicolazimute.* (Koláček, Ann. d. Phys. 1906, (4) 20, 433.)

Koláček hatte den Satz abgeleitet, daß die charakteristischen Nicolazimute bei streifendem Einfall und bei Totalreflexion linear polarisierten oder natürlichen Lichtes für beide Grenzen ganz allgemein übereinstimmen, also  $N_s = N_t$ . Die Ableitung erfolgte mit Hilfe der Taylor'schen Reihe unter Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung. Freilich zeigen Norrenberg's (Bonn 1888, Diss.) Messungen über das Polarisationsazimut der inneren Grenze, welche mit Koláček's Resultaten übereinstimmen, daß bei streifendem Eintritt die ersten Glieder schon eine genügende Annäherung liefern. Jedoch folgt aus der Übereinstimmung der Nicolazimute  $N_s^1$  und  $N_t^1$  noch nicht, daß die Polarisationsazimute an der ersten Grenze bei streifendem Einfall und bei Totalreflexion natürlichen Lichtes übereinstimmen, also  $P_s^1 = P_t^1$ . Bei Koláček's Rechnungsmethode läßt sich die Berücksichtigung höherer Glieder nicht durchführen. C. Viola hatte am Albit von Amelia mit einem Totalreflectometer von Abbe-Pulfrich Messungen über die charakteristischen Nicolazimute angestellt. Schwietering wendet seine Theorie auf diese Messungen an und stellt seine Resultate in



folgender Tabelle zum Vergleiche mit den Resultaten Viola's und Koláček's zusammen.

Tabelle über die charakteristischen Nicolazimute für die drei extremalen Grenzwinkel der Totalreflexion.

Albit von Amelia in Monobromnaphtalin. *Na*-Licht.

	Grenzwinkel $\Phi$	$N_S = N_T$ von Viola beobachtet	$N_S = N_T$ nach Viola's Regel ber.	$N_S = N_T$ von Koláček berechnet	$N_S$	$N_T$
		von Schwietering berechnet				
1. Grenz- winkel positiv	67°45,4'	70°	65°57,4'	64° 3'	115°42,9'	112° 8,2'
	67 42	30	35 56,2	27 20	146 24,1	146 44
	66 54	70	65 0,1	64 54	62 38,2	64 53,5
2. Einfallsebene um 180°gedreht. Grenzwinkel negativ	—67°45,4'	70°	65°57,4'	64° 3'	64°32,4'	67°54,8'
	—67 42	30	35 56,2	27 20	478 36,3	33 46
	—66 54	70	65 0,1	64 54	119 9	115 6,5

Der Unterschied von  $N_S$  und  $N_T$  ist meistens nur gering; nur für  $-\Phi_3$  beträgt er  $4^\circ 2,5'$ . Für  $-\Phi_2$  unterscheiden sich die Nicolstellungen sehr stark; Schwietering meint, daß hier ein Beobachtungsfehler vorliegt. »Aus seinem Vergleich leitet Schwietering ab, »daß Viola und Koláček nicht nur den Unterschied der charakteristischen Nicolazimute zwischen streifendem Einfall und Totalreflexion des Lichtes, sondern auch den anderen zwischen dem Einfall unter dem positiven und dem unter dem negativen Grenzwinkel in derselben Einfallsebene nicht beachtet haben.« Die nach Schwietering's Theorie berechneten Werte weichen im allgemeinen nur wenig von den Resultaten Viola's und Koláček's ab. (Das Nicolazimut  $\alpha$  geht durch eine Änderung des Coordinatensystems der Rechnung in das Nicolazimut  $180^\circ - \alpha$  über.)

Schwietering zeigt zum Schlusse noch, daß bei Krystallen mit stärkerer Doppelbrechung als Albit der Unterschied der charakteristischen Nicolazimute  $N_S$  und  $N_T$  bei streifendem Einfall und bei Totalreflexion ziemlich beträchtlich werden kann. Eine parallel zur optischen Axe geschliffene Kalkspatplatte in Schwefelkohlenstoff vom Brechungsindex 1,63190 würde bei einem Azimut der Einfallsebene von  $30^\circ$  für *Na*-Licht am inneren Grenzwinkel  $+\Phi_1$  ergeben:  $N_S = 112^\circ 44,5'$ ,  $N_T = 123^\circ 55,7'$ , also Unterschied von  $11^\circ 11,2'$ .

Ref.: K. Stöckl.

**6. H. Kohlmann** (aus Vegesack a. Weser): **Beiträge zur Kenntnis des brasilianischen Berylls** (N. Jahrb. f. Min. usw. 1908, Beilage-Bd. 25, 135—181. 2 Tafeln).

Neben einseitig ausgebildeten langen Krystallen, mit  $\{0001\}$  als Endbegrenzung und mit dem anderen Ende aufgewachsen, liegen solche mit krummen, oft concaven Begrenzungselementen vor, bei denen sich außer der an beiden Enden entwickelten  $\{0001\}$  kaum eine andere Fläche identifizieren ließ. Nur erstere wurden genauer untersucht, dagegen von den krummflächigen Krystallen auch die Ätzfiguren beschrieben.

## Beobachtete Flächen:

$c\{0004\}$ ,  $m\{10\bar{1}0\}$ ,  $a\{11\bar{2}0\}$ ,  $i\{21\bar{3}0\}$ ,  $E^*\{41\bar{5}0\}$ ,  $p\{10\bar{1}1\}$ ,  
 $u\{20\bar{2}1\}$ ,  $\vartheta\{30\bar{3}1\}$ ,  $\Omega\{50\bar{5}1\}$ ,  $Y^*\{11.0.\bar{1}\bar{1}.2\}$ ,  $q^0\{3.3.\bar{6}.10\}$ ,  
 $\sigma^0\{11\bar{2}3\}$ ,  $O^*\{33\bar{6}8\}$ ,  $d^0\{33\bar{6}4\}$ ,  $s\{11\bar{2}1\}$ ,  $\alpha\{42\bar{6}3\}$ ,  
 $V^*\{8.2.\bar{1}0.3\}$ ,  $N^*\{52\bar{7}2\}$ ,  $n\{31\bar{4}1\}$ ,  $\nu\{51\bar{6}1\}$ ,  $W^*\{61\bar{7}1\}$ .

\* neue Formen, <sup>0</sup> nicht ganz sicher wegen stark verschwommener Reflexe.

Combinationen:  $cm$  (8 mal);  $ema$  (7);  $emai$  (7);  $cms$  (2);  $cmpd^0$  (1);  
 $cmps$  (5);  $cm\alpha ps$  (6);  $cm\alpha ips$  (1);  $cmpsq^0$  (1);  $cmps\sigma^0$  (1);  
 $cmpsO$  (1);  $cmu\vartheta s$  (1);  $emapus$  (1);  $cm\alpha ipus$  (1);  $cm\alpha usx$  (1);  
 $emapusx$  (2);  $cm\alpha ipusx$  (2);  $cm\alpha iEpusx$  (1);  $emapusxn$  (1);  
 $cm\mu\Omega sn$  (1);  $emasxV$  (1);  $cmps\nu N$  (1);  $cm\alpha psNW$  (1);  
 $cmpYsNW$  (1);  $cm\alpha pYsNW$  (1).

Von den gemessenen Winkelwerten können hier von den zahlreichen Werten nur die der neuen Formen wiedergegeben werden; die berechneten Werte beziehen sich auf das Kokscharow'sche Axenverhältnis:

1: 0,49886.

	Gemessen:	Zahl d. Mess.:	Berechnet:
$(11.0.\bar{1}\bar{1}.2):(0004)$	72° 33,5'	2	} 72° 29'
$(0.11.\bar{1}\bar{1}.2):(0004)$	72 34	2	
$(33\bar{6}8):(0004)$	20 26,5	1	20 31
$(8.2.\bar{1}0.3):(0004)$	60 24	1	60 23,5
$(8.2.\bar{1}0.3):(10\bar{1}0)$	31 10	2	31 22 $\frac{3}{4}$
$(52\bar{7}2):(0004)^1)$	61 35	1	} 60 55 $\frac{2}{3}$
	61 18,5	1	
	60 40	2	
$(52\bar{7}2):(10\bar{1}0)^1)$	31 58	2	} 32 53 $\frac{1}{2}$
	31 44,5	1	
	32 35	3	
$(61\bar{7}1):(0004)^1)$	74 56	1	} 75 40 $\frac{1}{3}$
	75 0	1	
	75 23,5	2	
$(61\bar{7}1):(10\bar{1}0)^1)$	16 40	2	} 16 37
	16 $\frac{2}{3}$	1	
	16 4	3	
$(41\bar{5}0):(10\bar{1}0)^2)$	11 5	1	} 10 53,5
	11 50	2	
	11 ca.	1	
	12 ca.	1	

Die Form  $\{42\bar{6}3\}$  ist in den verschiedenen Combinationen oft recht groß entwickelt und bildet dann mit  $\{20\bar{2}1\}$  und  $\{11\bar{2}1\}$  eine ausgezeichnete Zone. Durch diese Entwicklung von  $\{42\bar{6}3\}$  unterscheiden sich die brasilianischen Be-

1) Messungen an verschiedenen Krystallen.

2) Verschiedene Flächen eines Krystalles.

rylle von denen anderer Fundorte, abgesehen von wenigen Ausnahmen von der Urulga. Ähnlich, wenn auch nicht so vollkommen, ist diese Zonenausbildung an den Krystallen von Alexander Co., N.-Carolina (vergl. diese Zeitschr. 14, 300; 13, 595).

Natürliche Ätzfiguren wurden auf  $\{10\bar{1}0\}$ ,  $\{11\bar{2}0\}$ ,  $\{10\bar{1}1\}$ ,  $\{11\bar{2}1\}$ ,  $\{0001\}$  beobachtet. Von den Ätzfiguren wurden Abgüsse nach der von Brauns angegebenen Methode mit Schwefel mit geringen Spuren Jod gemacht. An diesen Abgüssen wurden Flächenbestimmungen vorgenommen. Auf  $\{10\bar{1}0\}$  zeigten sich die Ätzfiguren begrenzt von  $\{11.0.\bar{1}1.2\}$  mit  $\{10\bar{1}0\}$  (als Pseudobasis), sowie unbestimmten dihexagonalen Prismen und Pyramiden. Auf  $\{11\bar{2}0\}$  zeigten die Ätzfiguren einerseits  $\{24.0.\bar{2}4.5\}$  und andererseits  $\{10\bar{1}1\}$ ,  $\{30\bar{3}1\}$ ,  $\{3.3.\bar{6}.10\}$ ,  $\{33\bar{6}4\}$ ,  $\{11\bar{2}1\}$ , zuweilen in Combination mit einer Pseudobasis, hier also  $\{0001\}$ . Die Ätzpyramidenflächen zeigten unter dem Mikroskop wiederum kleine dreieckige schuppige Ätzfiguren. Auf  $\{11\bar{2}0\}$  zeigten sich eigenartige langgestreckte Sechsecke, die in spindelförmige Ätzfiguren übergehen. Auf  $\{10\bar{1}1\}$  wurden nur an einem Krystalle Ätzfiguren beobachtet, während diese auf  $\{11\bar{2}1\}$  mannigfaltiger waren, entsprechend der Symmetrie der Fläche, von monosymmetrischer Begrenzung.

Kanäle laufen einmal parallel  $c$ ; sechseitig; mit rötlich gelber Substanz gefüllt. Sie durchziehen scharenweise den Krystall und sind in ihrer Entstehung durch den schalenförmigen Bau des Berylls begünstigt. Andere Kanäle durchziehen den Krystall in den verschiedensten Richtungen, wie dünne silberne Fäden mit Knoten erscheinend. Letztere erkennt man unter dem Mikroskop als Ätzfiguren im Innern des Krystalls, mit dem breiten Hexagon der Basis parallel liegend. Zwei Krystalle zeigten Flüssigkeitseinschlüsse und zwar doppelte, wobei eine Flüssigkeit wahrscheinlich Kohlensäure ist.

Optische Untersuchungen. Der Brechungsexponent wurde für die  $D$ -Linie mit dem Krystallrefractometer bestimmt; Mittel aus Messungen an vier Krystallen:  $\omega = 1,5742$ ,  $\varepsilon = 1,5689$ .

Nach der Methode der kleinsten Ablenkung am Reflexionsgoniometer wurde an Krystallen, deren Prismenzone sich dazu eignete, im Mittel bestimmt:  $\omega = 1,5705$ ,  $\varepsilon = 1,5657$ .

Optische Anomalien zeigten sich im polarisierten Lichte. Ein Schnitt nach  $\{0001\}$  war im Centrum einaxig, war aber am Rande schwach zweiaxig und hatte eine schmale Randzone, die sich teilweise als stark zweiaxig erwies.

Von 24 mit der dichroskopischen Lupe untersuchten Krystallen zeigten 13 den ordentlichen Strahl stärker absorbiert wie den außerordentlichen.

Ref.: Erich Kaiser.

**7. H. Hein (aus Hamburg): Untersuchung über faserige Kieselsäuren und deren Verhältnis zu Opal und Quarz** (N. Jahrb. für Min. usw. 1908, Beil.-Bd. 25, 182—231).

Nach einer ausführlichen Einleitung über die bisherigen Ansichten bezüglich der Natur von Chalcidon, Quarzin, Lussatit, Lutecit und deren Verhältnis zueinander wie zu Quarz werden zunächst einige Vorkommen näher besprochen.

Das angebliche Vorkommen von Tridymit in Opal und Chalcidon. G. Rose hatte Opal (Kascholong) aus Island, Hüttenberg in Kärnten, Kaschau in Ungarn und Opal von Zimapan in Mexico als mit mikroskopischen Krystallen von Tridymit oft ganz erfüllt bezeichnet.

Im Opal von Zimapan in Mexico hatte G. Rose kleine sechsseitige Prismen mit geraden Endflächen als Tridymit gedeutet, die Verf. durch mikrochemische wie optische Untersuchung auf Apatit zurückführt.

Chalcedon von Hüttenberg in Kärnten zeigt Aufbau aus verschiedenen Lagen, die Eisenspat als Unterlage aufgesetzt sind, von Faserquarz, Quarzkryställchen, Chalcedonfasern oft um die Axe gedreht, und Quarzin, von denen die beiden letzteren oft miteinander wechseln. Opal von Kosemitz zeigt Einschlüsse rundlicher Knollen, die auch nicht als Tridymit gedeutet werden können. Auch Chrysopras von Kosemitz enthält zum Teil wirre Aggregate feinsten Quarzin-Faserbündel und -zonen, zum Teil mit Chalcedonzonen und Quarzkörnern, ohne daß auch hier Tridymit nachweisbar ist.

Opal von Island zeigt Chalcedonzonen, Wülste von Quarzinfaserzonen mit amorphem Kern derart, daß man den Eindruck gewinnt, als ob eine ursprünglich amorphe Opalsubstanz sich in Umwandlung nach wasserfreier, radialfaseriger Kieselsäure mit dem Charakter des Chalcedons und Quarzins befände. Andere Stücke derselben Herkunft zeigen vollkommen parallele Chalcedon- und Quarzinzonen unter der mit scharfer Grenze einsetzenden Opalzone, die sich bei starker Vergrößerung nach Außen hin in ein zuerst fein-, dann gröber körniges Aggregat auflöst, in denen Chalcedonbüschel, Quarzkörner und Faserquarz unterschieden werden können.

Die Abwesenheit von Tridymit im Opal steht im Zusammenhang mit den Bildungsverhältnissen des Tridymits (vergl. Quensel, *Ausz. diese Zeitschr.* 45, 664).

Achat von Schlottwitz in Sachsen zeigt helle Quarzkörnerzonen und weiß pigmentierte Chalcedonzonen. Der Quarz wird von Chalcedonfasern umsäumt derart, daß letztere aus dem Quarzkrystall in einer zur Hauptaxe senkrechten Richtung hervortreten und sich dann in zu den Pyramidenflächen senkrechte Richtung umbiegen. Feinere Chalcedonfasermassen setzen senkrecht zu den Quarzflächen auf und sind von ihnen scharf getrennt.

Trümmerachat von Schlottwitz in Sachsen zeigt ähnliche Erscheinungen: helle Quarzkörnerzonen, trübe Chalcedonzonen.

Chalcedon von Ilfeld zeigt Aggregate von Sphärolithen mit einem inneren Kern aus Quarzinfasern und daran ansetzendem Chalcedon.

Die in feinste Fäserchen zerschlitzten Chalcedonfasern haben stellenweise eine tangential, zu den Quarzinfasern senkrechte Richtung, aus der sie sehr schnell in die radiale Richtung umbiegen.

Achat aus Oberstein zeigt in echter bandartiger Achatstruktur Faserzonen, die in ihrer Ausdehnung durchaus nicht mit der der Schichten zusammenfallen. Aus dem Hinausgehen der Fasern über die verschiedenen pigmentierten Bänder wird geschlossen, daß die Faserstruktur sekundär sei und sich erst nach Absatz der Schichten gebildet habe. Außerhalb der Pigmentbänder sind die Chalcedonfasern aus feinsten, etwas von der Normalrichtung abweichenden Fäserchen zusammengesetzt. Ein anderer Achat mit kleinen und größeren Haufwerken von Eisenoxyd, eingelagert im Chalcedon, zeigte dagegen scharfes Zusammenfallen je einer Faserzone mit den Pigmentzonen.

Chalcedon mit Amethyst aus dem Melaphyr von Idar bei Oberstein zeigt am Gestein eine amethystfarbene durchscheinende Zone faseriger Kieselsäure (Chalcedon), worauf verschiedene sehr schmale Zonen trüber Substanz und



endlich Amethyst folgen. Die Chalcedonzone zeigt verschiedenartig parallel faserige, unregelmäßig faserige und sphärolithische Ausbildung.

Eine Pseudomorphose von Chalcedon nach Flußspat von Trestyan in Siebenbürgen zeigt drei Zonen, von denen die unterste aus Chalcedon und einem Haufwerk faseriger Aggregate besteht. Am Rande einer Pigmentzone in dem Chalcedon liegen Quarzkörner, die die Kerne radialfaseriger Chalcedonaggregate bilden. Diese von den Kernen ausgehenden Fasern haben die ursprünglich vorhandene Chalcedonzone, ohne die Lagerung des Pigments zu stören, zum großen Teil verdrängt. Darauf folgt eine Zone großer Quarzkörner mit Fasern und Bündeln, der große Quarzkörner folgen mit ausgeprägt fiederigem Charakter, deren Ränder in flammige Fasern positiven Charakters aufgelöst sind.

Ein als »Quarz, von Chalcedon überzogen« bezeichnetes Stück von Hinojosa de Cordova in Andalusien zeigt Quarz mit scharfen oder gerundeten Endflächen, aber aus größeren und kleineren nach der Hauptaxe gestreckten, nicht parallel liegenden Körnern aufgebaut und ein nahezu parallel stengeliges Aggregat bildend. Der Rand des Quarzes besteht aus einer Zone feinsten Fasern, die gegen die ausgefasert erscheinende Rhomboëderfläche so orientiert sind, daß ihre kleinste optische Elasticitätsaxe senkrecht dazu steht. Jeder Quarzstengel ist also von einer schmalen Quarzzone umsäumt. Auf diese Zone folgt, scharf abgesetzt, eine schmale feinfaserige Chalcedonzone, wobei die scharfe Grenze zwischen Quarz und Chalcedon dadurch zustande kommt, daß die Quarzfasern des Randes in allmählicher Krümmung von der Rhomboëderspitze weg eine zu den Flächen parallele Lagerung einnehmen unter Beibehaltung ihres optischen Charakters in Richtung der Tangente. Gehen so aus den Quarzinsenden des Quarzes Chalcedonfasern hervor, so gehen diese wiederum in längere Quarzfasern über, was sich noch mehrmals wiederholt.

Chalcedon und Opal von Schemnitz. Chalcedon zeigt auf einer Unterlage eines Eisenkies-Quarzegemenges eine Quarz-, dann eine Chalcedon-, weiter eine Quarzzone, wobei besondere Mikrostrukturen der Fasern auffallen. Opal zeigt eine Chalcedonzone eingelagert, dazu regellos zerstreute ellipsoidische Körnchen unbestimmbarer Substanz (nicht Tridymit).

Chalcedon von den Kerguelen enthält Quarzinsphärolithe in einer Zone derart ausgebildet, daß anzunehmen ist, daß die Substanz zur Zeit der Sphärolithbildung bereits vorhanden war. Andere Chalcedone desselben Herkommens zeigen Erscheinungen, die im großen mit denen anderer Vorkommen übereinstimmen.

Eine Achatmandel aus Uruguay mit »geraden« Schichten zeigt in einer Zone sehr schön untereinander genau parallel laufende Quarzfasern und sehr schmale Chalcedonzonen mit breiten wechselnd.

Ein Achat aus Brasilien zeigt ungestörtes Hindurchgehen der Chalcedonfasern durch mehrere, stark von einander abweichend pigmentierte Bänder.

Bei der vergleichenden Untersuchung von gefärbten Achatplatten gegenüber solchen, die sich nicht färben lassen, stellte sich heraus, daß nur die Struktur des Chalcedons die Färbung beeinflusst. Chalcedon mit äußerst feinfaseriger Struktur ließ sich nicht färben, gröber faseriger jedoch wohl; Opal bleibt rein weiß. Die Farbe der rein weißen Schichten ist gewöhnlich erst aus trüber weiß gefärbten durch Behandeln mit Kalilauge erhalten.

Aus der allgemeinen Zusammenfassung möge folgendes hervorgehoben werden:

Chalcedon ist optisch negativ nach der Faserichtung. Das, was zuerst als einzelne Faser erscheint, ist aufgebaut aus mehr oder weniger parallel an-

geordneten feinsten Fäserchen. Die gröberen Fasern sind oft gedreht, was sich darin äußert, daß die Elementarfäserchen meist keine ganz parallele Lage gegeneinander haben, ungefähr wie die Fasern in einem Baumwollfaden. An homogenen Stellen ist das Bild immer einaxig. Ein zweiaxiges Bild weist immer auf Inhomogenität der betr. Stelle hin.

Quarzin ist optisch positiv nach der Faserrichtung und wird auch aus etwas divergierenden Elementarfäserchen aufgebaut. Quer getroffene Bündel von Quarzfasern erscheinen, weil nicht alle Fasern senkrecht getroffen werden, immer noch etwas hell. Die dunkelsten Stellen geben jedoch stets im convergenten Licht ein einaxiges positives Bild.

Quarz und Quarzin können ebenso wie Quarz und Chalcedon verbunden sein. Auch kann sich Chalcedon aus Quarzin entwickeln, was, im Zusammenhang mit den einzelnen Beobachtungen, dafür spricht, daß Quarz, Quarzin und Chalcedon Modificationen desselben einaxigen Minerals sind. Sicher entwickelt sich Chalcedon secundär, Quarzin wahrscheinlich auch, ersterer wahrscheinlich in vielen Fällen aus Opal. Hierfür sprechen die Beobachtungen über alle Übergänge von ganz isotropem Opal bis zu reinem Chalcedon in bezug auf spezifisches Gewicht, Stärke der Doppelbrechung, Ausbildung der Fasern und Zonen, weiter auch die Versuche von Spezia, Beobachtungen von Jimbo u. a. Die Tendenz der Entwicklung geht dabei in der Richtung, daß sich aus dem Opal ein feinkörniges oder feinfaseriges Product bald als Chalcedon, bald als Quarzin bildet und aus diesem wieder Quarz hervorgeht. Die mit Quarz identische feinfaserige Kieselsäure ist nur infolge ihrer Structur, die ihr eine größere Oberfläche verleiht, unbeständig und nimmt in dem Quarz ein größeres Korn an, der Tendenz fester Stoffe folgend, ihre Oberfläche zu verkleinern.

Ref.: Erich Kaiser.

**8. H. Leitmeier (in Graz): Beiträge zur Kenntnis des Verhältnisses zwischen Quarz, Chalcedon und Opal (Centralbl. f. Min. 1908, 632—638).**

Im Anschlusse an die im vorstehenden Auszuge besprochene Angabe von Hein, daß Quarz, Chalcedon und Quarzin verschiedene Modificationen ein und desselben Minerals sind, wird deren Verhalten gegenüber Kalilauge untersucht. Mittelfein gepulvertes Material (je 1 g) ausgesucht reiner Stücke wurde in 60 ccm 50% Kalilauge auf dem Wasserbade im Silbertiegel erhitzt, dabei umgerührt und sorgfältig abdecantiert. Die abgegossene Flüssigkeit wurde mit Wasser zehnfach verdünnt, mit *HCl* angesäuert, eingedampft, mit *HCl* aufgenommen, zur Staubrockene eingedampft. Es ergab sich:

	Spec. Gewicht:	Wassergehalt bei 90°	als Glüh- verlust:	Löslichkeit bei fünfstünd. Einwirkung v. Kalilauge 1:2 bei 85°
Quarz; Rauris	2,613	—	(0,22%)	7,23%
Chalcedon, Weitendorf	2,608	—	1,50	76,02
„ ohne Wasser	—	—	—	53,10
Chalcedon, Faröern	2,591	0,10	1,02	42,30
Kascholong, Faröern	2,370	0,25	1,35	54,49
Opal, Waltsch	2,177	3,4 <sup>1)</sup>	3,04	56,68
Opal, White Cliffs	2,121	2,40	6,23	nach 1 <sup>b</sup> vollst. gel., also 100%
Derselbe ohne Wasser	—	—	—	82,34

<sup>1)</sup> Im Original steht 34. Druckfehler? D. Ref.

Die früher angegebene Löslichkeitsreihe Quarz-Chalcedon-Opal ist darnach nicht stichhaltig.

Die Gleichheit der spezifischen Gewichte von Chalcedon und Quarz stimmt damit überein, daß beide identisch seien, und der erstere nicht Opal enthalte (vgl. Hein).

Es ist besonderer Wert darauf zu legen, daß gleichmäßig gepulvertes Material vorlag. Es ist dies zu beachten, nachdem Rinne (vgl. Ausz. diese Zeitschrift 42, 619) auf die auch vom Verf. erwähnten Angaben von Lunge und Milberg aufmerksam gemacht hatte, wonach die Löslichkeit der  $\text{SiO}_2$ -Mineralien von der Korngröße abhängt. [Verf. bemerkt aber nicht, wie er es ermöglichte, die Gleichheit der Korngröße zu erreichen und damit die obigen Daten zu sichern. D. Ref.]

Der Opal würde nach diesen verschiedenen Beobachtungen, zu denen noch weitere experimentelle Untersuchungen von Spezia (Ausz. diese Zeitschr. 40, 101), Königsberger und Müller (Ausz. diese Zeitschr. 45, 662) u. a. kämen, dann eine gallertartige Ausscheidung, ein Gel, sein, dem jede selbständige Zusammensetzung fehlt und keine constante Eigenschaft zukommt.

Ref.: Erich Kaiser.

### 9. Marianne Urbas (in Graz): Neue experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Silicatschmelzen (N. Jahrb. f. Min. usw. 1908, Beilage-Bd. 25, 261—292).

Die Anwendung der Raoult'schen Formel zur Berechnung der Schmelzpunktserniedrigung und des Nernst'schen Löslichkeitsgesetzes wird geprüft.

Albit und Olivin (allein oder mit Magneteisen bzw. Eläolith), Albit und Nephelin, Orthoklas und Olivin (allein oder mit Magneteisen bzw. Anorthit) wurden geschmolzen und dabei die Schmelz- und Erweichungstemperaturen, wie die des Festwerdens bestimmt. Zur Bestimmung des Schmelzintervalls des krystallinen Gemenges wurde von der krystallin erstarrten Schmelze ein Teil gepulvert, zu einem Tetraëder geformt und in den elektrischen Horizontalofen eingeführt.

Aus den Versuchen, die im einzelnen hier nicht wiedergegeben werden können, ergibt sich folgende Ausscheidungsfolge der gebildeten Mineralien: 1. Magnetit, Spinell, Eisenglanz, 2. Olivin, 3. Nephelin und Anorthit, 4. Albit, Orthoklas.

Magnetit, meist in typischen Krystallen, die zu Nadeln angereicht sind. Olivin ist in den Versuchen, in denen Albit oder Orthoklas 90% der Gesamtmasse bilden, in feinen Nadeln ausgeschieden, häufig zu Sphärolithen angeordnet; oft auch Körnchen, Krystalle selten. Letztere bildeten sich, wenn mit natürlichem Olivin gearbeitet wurde; ungelöste Olivinstückchen wirkten dann als Impfmittel. Nephelin bildete typische Krystalle im Versuche Albit-Olivin-Nephelin um so vollkommener, je größer der Olivinegehalt war. Anorthit zum Teil glasig, zum Teil in feinen Krystalliten, sehr selten in schönen Krystallen erstarrt. Albit und Orthoklas sind augenscheinlich durch Olivin als Mineralisator zur Krystallisation gebracht, während sonst sowohl das Krystallisationsvermögen als auch die Krystallisationsgeschwindigkeit dieser Schmelzen gleich 0 ist. Als Neubildungen treten Spinell, Fe-Spinell in einem Versuche, Eisenglanz und Nephelin, letzterer im Albit-Olivinversuch, auf.



Aus den Curven der Schmelz- und Erstarrungspunkte ergibt sich bei den krystallinen Gemengen eine Schmelzpunktserniedrigung unter den Schmelzpunkt der höher schmelzenden Componente. Die Gläser zeigen dagegen beiderseitige Schmelzpunktserniedrigung. Schmelz- und Erstarrungspunkte fielen nicht zusammen.

Schlierenbildung zeigten namentlich die Versuche mit Magneteisen, in denen sich Schlieren von eisenreicherem Glas, in eisenärmeres eingebettet, vorfinden.

Die Berechnung der Schmelzpunktserniedrigung nach der Raoult'schen Formel für die Berechnung der Gefrierpunktserniedrigung unter Benutzung der van 't Hoff'schen Formel für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung führte nur für die Reihe Albit-Olivin zu mit der Beobachtung übereinstimmenden Werten. Verschiedene Gründe gegen die allgemein praktische Anwendung (nicht gegen die theoretische) der Raoult'schen Formel werden näher besprochen.

Die Versuche sprechen für die Anwendbarkeit des Nernst'schen Löslichkeitsgesetzes. Die Versuche mit Albit-Olivin- und Orthoklas-Olivinschmelzen waren in der Weise durchgeführt, daß jeweils 40 % von Magneteisen bzw. Eläolith bei ersteren, von Magnetit bzw. Anorthit bei letzteren zugesetzt wurden. Bei Zusatz von Magnetit hatte die zugegebene Substanz gar kein mit den übrigen Bestandteilen gemeinsames Ion, bei Anorthitzusatz das gemeinschaftliche *Al-Si*-Ion, dagegen das fremde *Ca*-Ion, bei Eläolithzusatz durchwegs gemeinsame Ionen. Die Schmelzpunktsbestimmung ergab die in der Tabelle zusammengestellten Resultate.

	90 : 10	80 : 20	70 : 30	60 : 40
Albit : Olivin $Na_2Al_2Si_8O_{16} : Mg_2SiO_4$	1110°	1067°	1120°	—
Albit : Olivin : Magneteisen $Na_2Al_2Si_8O_{16} : Mg_2SiO_4 : Fe_3O_4$	1060° (-40°) <sup>1)</sup> 3,8 %	1060° (-7°) 0,7 %	1110° (-10°) 0,9 %	—
Albit : Olivin : Eläolith $Na_2Al_2Si_8O_{16} + Mg_2SiO_4$	1075° (-35°) 3,3 %	1075° (+7°) 0,7 %	1110° (-5°) 0,5 %	—
Orthoklas : Olivin $Na_2Al_2Si_8O_{16} : Mg_2SiO_4$	1135°	1135°	1070°	1145°
Orthoklas : Olivin : Magneteisen $K_2Al_2Si_8O_{16} : Mg_2SiO_4 : Fe_3O_4$	1050° (-85°) 8,1 %	1015° (-120°) 11,8 %	1110° (+40°) 3,6 %	1062° (-83°) 7,8 %
Orthoklas : Olivin : Anorthit $K_2Al_2Si_8O_{16} : Mg_2SiO_4 : CaAl_2Si_2O_8$	1097° (-38°) 3,5 %	1107° (-28°) 2,5 %	1137° (+67°) 6,6 %	1140° (-5°) 6,5 %

Die zu erwartende Schmelzpunktserniedrigung ist, abgesehen von der Reihe Albit-Olivin-Eläolith, in allen Versuchen bis auf jenen eingetreten, in welchem die beiden Componenten im eutektischen Verhältnisse stehen. Die eutektischen Verhältnisse werden durch Zusatz einer dritten Componente verändert und die Schmelzen sind in diesem Falle zu concentrirt. In der Reihe Albit-Olivin-Elä-

1) Die eingeklammerten Zahlen geben die Schmelzpunktserniedrigung bzw. -erhöhung in Graden, die unter diesen stehenden Zahlen in Procenten an.



olith hat auch, entgegen der Erwartung, eine Schmelzpunktserniedrigung stattgefunden.

Die Anwendbarkeit des Nernst'schen Gesetzes erweist sich darnach als beschränkt. Es dürfte »bei nicht zu großer Concentration der Lösung auch für Silicatschmelzen seine Gültigkeit haben«. Ref.: Erich Kaiser.

10. Ph. Hochschild (aus Frankfurt a. M.): Studien an Zinkblende (N. Jahrb. f. Min. usw. 1908, Beil.-Bd. 26, 151—212).

Das Formensystem der Zinkblende wird auf Grund von gnomonischen Projectionsbildern, wie von Tabellen der bis jetzt in der Literatur angegebenen Formen erläutert, unter kritischer Besprechung der einzelnen Zonen und der Formen in ihnen.

Die Zusammenstellung der Formen sei hier abgekürzt wiedergegeben.

Buchstabe:	Goldschmidt:	Miller:	Vorzeichen:	Buchstabe:	Goldschmidt:	Miller:	Vorzeichen:
<i>c</i>	0	001		<i>A?</i>	$\frac{4}{7}$	447	—
<i>b</i>	$\frac{1}{10}$	108		<i>n</i>	$\frac{2}{3}$	223	—
$\frac{3}{8}$	$\frac{1}{10}$	104		<i>pp</i>	4	111	±
<i>γ?</i>	$\frac{2}{5}$	205		<i>g</i>	$4\frac{1}{10}$	10.1.10	—
<i>β?</i>	$\frac{5}{12}$	5.0.12		<i>W?</i>	$4\frac{1}{3}$	818	—
<i>e</i>	$\frac{1}{10}$	102		<i>G?</i>	$4\frac{2}{15}$	15.2.15	—
<i>b</i>	$\frac{2}{3}$	203		<i>vv</i>	$4\frac{1}{3}$	313	±
<i>χ</i>	$\frac{7}{10}$	709		<i>τ</i>	$4\frac{2}{3}$	838	—
<i>i?</i>	$\frac{4}{5}$	405		<i>φ</i>	$4\frac{2}{5}$	525	—
<i>d</i>	10	101		<i>u</i>	$4\frac{1}{2}$	212	—
<i>ν?</i>	$\frac{1}{12}$	1.1.12	+	<i>o</i>	$4\frac{5}{6}$	858	—
<i>Δ?</i>	$\frac{2}{17}$	2.2.17	—	<i>P</i>	$4\frac{5}{6}$	535	—
<i>κ</i>	$\frac{1}{8}$	118	—	<i>ψ</i>	$4\frac{5}{7}$	757	?
<i>rr</i>	$\frac{1}{6}$	116	±	<i>5</i>	$4\frac{4}{5}$	545	—
<i>ll</i>	$\frac{1}{5}$	115	±	<i>κ</i>	$3\frac{1}{3}$	213	—
<i>Q?</i>	$\frac{2}{9}$	229	—?	<i>w</i>	$3\frac{1}{4}$	314	—
<i>kk</i>	$\frac{1}{4}$	114	±	<i>H</i>	$4\frac{1}{6}$	316	—
<i>λλ</i>	$\frac{2}{7}$	227	±	<i>B?</i>	$10\frac{1}{11}$	10.1.11	—
<i>mm</i>	$\frac{1}{3}$	113	±	<i>C</i>	$4\frac{1}{9}$	519	+
<i>M</i>	$\frac{3}{8}$	338	—	<i>D</i>	$4\frac{5}{9}$	759	—
<i>oo</i>	$\frac{2}{5}$	225	±	<i>y</i>	$3\frac{1}{2}$	324	—
<i>N</i>	$\frac{3}{7}$	337	—	<i>E?</i>	$1\frac{1}{5}$	11.7.15	—
<i>qq</i>	$\frac{4}{9}$	449	±	<i>F</i>	$4\frac{3}{7}$	537	—
<i>qq</i>	$\frac{1}{2}$	112	±	<i>ω</i>	$3\frac{1}{8}$	618	±?

Aus dem Gesamtbilde werden die Hauptknoten hergeleitet, die drei Gruppen bilden

*p c p d*      *q q e u*      *m m w*.

Dem Gesetze der Complication entsprechend tritt zu den Symbolzahlen 0 und 1 der ersten Gruppe in der zweiten  $\frac{1}{2}$ , in der dritten  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{3}$  hinzu.

Aus den Ätz- und Lösungsversuchen ergeben sich als Hauptknoten *pp*, *cd*, alle anderen Formen als untergeordnet. Bei Ätzung mit *HCl* ergibt sich  $p > c$  (*p d* fehlen), mit *HNO<sub>3</sub>*  $p > c > d$  (*p* fehlt), mit *KOH*  $p > p > d$

(*c* fehlt). Bekannte Structurflächen sind  $pp'$ ,  $d$  und  $u'$ , von denen  $d$  einen besonderen Rang einnimmt. Es gelang Verf. nun durch Erwärmen von Kugeln aus stark verwilligten Spaltstücken von Zinkblende von Santander ein Zerspringen nach den Flächen  $pp'$  herbeizuführen und somit diese Flächen als Structurfläche künstlich zu erzeugen.

Bei den Ätzversuchen waren alle in der Kälte vorgenommenen ohne Erfolg; Phosphorsäure war auch beim Erwärmen noch zu schwach, ebenso Flußsäure beim Abrauchen. Ausscheidung von Schwefel verhinderte die Bildung regelmäßiger Formen, außer bei  $HCl$ ,  $HFl$ ,  $H_3PO_4$ , bei allen Säuren beim Erwärmen. Auch  $HNO_3$  bewirkte Schwefelabscheidung, welche aber durch Zusatz von Kaliumnitrit verhindert wurde.

Als Material dienten Spaltstücke der Blende von Picos de Europa bei Santander (Spanien), an denen die zu untersuchenden Flächen mittels eines besonderen Schleifapparates angeschliffen wurden. Um das Verhalten der verschiedenen Flächenarten gleichzeitig studieren zu können, wurde zur Kugel übergegangen.

Die Ätzfiguren mit  $HCl$  auf den Flächen  $c$  und  $p$  stimmen mit den von Becke (Auszug diese Zeitschr. 11, 54) beschriebenen Bildern überein. Die Flächen  $p'$  nahmen ein mattes, sammtartiges Aussehen an infolge feiner tiefer Bohrungen ohne regelmäßige Begrenzung. Die Kugeln zeigten Ätzgrübchen (Gruppen dreieckiger Gestalt) an den verschiedenen Orten der Tetraëder. Von den Ecken der Gruppen ausgehend zeigen sich Ätzgrübchen zur Ecke der anderen Gruppe verlaufend. Sie zeichneten auf der Oberfläche einen eingegrabenen Zug in der Zone  $pp'$ , in dessen Mitte sich, entsprechend  $c$ , der Zug zu einer größeren Gruppe von rhombischer Gestalt verbreitert. Die Gruppe bei  $c$  war schwächer als bei  $p$ . Dabei war die Form der Grübchen die gleiche wie an entsprechenden angeschliffenen Flächen.

So zeichnete sich auf der Oberfläche der Kugel in unscharfen Umrissen, aber deutlich erkennbar in den Hauptzügen, die Kugelprojection der Formenentwicklung der Zinkblende mit ihren Hauptknoten und Hauptformen.

Bei weiterer Anätzung bildete sich der Lösungskörper heraus, der an Stelle von  $p$  und  $c$  scharfe Ecken erhielt, erstere dreikantig, letztere vierkantig, wobei die Kanten in Richtung der Zone  $p'cp'$  gekrümmt waren. Der Lösungskörper hatte die Gestalt eines krummflächigen Tetraëders mit einem Knick in der Mitte der Kanten durch die Hexaëderecken. Merkwürdig wie wichtig ist die Beobachtung, daß an Stelle der Löcher Spitzen, an Stelle der Lochreihen erhöhte Grate traten. Die bei der Beobachtung mit dem zweikreisigen Goniometer erhaltenen und gemessenen Reflexzüge sind bildlich dargestellt.

Ätzversuche mit  $HNO_3$ , unter Zufügen von  $\frac{1}{2}$  g Kaliumnitrit zu ca. 100 ccm der auf  $95^\circ$  erhitzten concentrirten Säure, lieferten ganz ähnliche Resultate wie die mit  $HCl$ . Der Lösungskörper, mit rauchender  $HNO_3$  erzielt, lieferte wieder tetraëdrischen Habitus. Hier zeigten sich nur, gegenüber Versuchen mit  $HCl$ , scharfe kurze Grate, die von  $p$  in der Richtung  $pp'$  nach  $d$  ziehen, die dort plötzlich abbrechen. Von den Spitzen am Ort  $p$  strahlen so sechs Grate strahlenförmig aus. Die Projectionsbilder der Reflexzüge zeigen gegenüber den mit  $HCl$  erhaltenen Bildern Abweichungen in den Zügen um  $p$  und  $c$ . Wenn auch durch das abweichende Lösungsmittel abweichende Ätzfiguren und andere Lichtzüge gegeben wurden, so zeichnete doch jedes in seiner

Weise einen Teil des Formensystems mit den Hauptknoten und Hauptzonen auf. Damit werden allgemeine Schlüsse, die sich bei ähnlichen Versuchen mit Calcit ergeben hatten (vergl. Goldschmidt, diese Zeitschr. 38, 656, sowie Goldschmidt und Wright, Ausz. diese Zeitschr. 41, 521), bestätigt.

Ätzversuche mit *KOH* (in einer Nickelschale bei  $220^0$ — $240^0$  auf dem Ölbad) lieferten auf *p* und *p'* dreiseitig parallel den Oktaëderkanten begrenzte Ätzgrübchen, auf *c* nur matte Flächen, auf *d* Ätzhügel, begrenzt parallel zu den Oktaëderkanten. Kugeln zeigten entsprechende Ätzfiguren an den Orten der Flächen *p*, *p'*, *d* mit sehr verschwommenen Zonen *p d p'*, kenntlich durch die deutlichen matten Stellen am Ort von *c*.

Der Lösungskörper zeigte holoëdrischen Habitus in Würfelgestalt mit scharfen Kanten in der Zone *p*, *d*, *p'*, mit Spitzen an den Orten von *p* und *p'* (letztere schärfer hervortretend, kleine Gruppen wohlausgebildeter Ätzfiguren zeigend) und leichten Knicken am Ort von *d*.

Die Reflexe am Goniometer zeigten Unterschiede der Züge auf *p* und *p'*. Die Einzelheiten der erhaltenen Resultate, sowie die graphischen Darstellungen der Beobachtungen können hier nicht wiedergegeben werden.

Die Ätzversuche führen alle zu Beobachtungen, die der tetraëdrischen Symmetrie der Zinkblende entsprechen; es hat dabei den Anschein, wie wenn der polare Gegensatz zwischen *p* und *p'* in der Weise sich zeigt, daß für Säuren *p*, für Alkalien *p'* als Hauptknoten den ersten Rang einnimmt. Die Rangordnung ist oben schon angeführt. Zu beachten ist der zurücktretende Rang der Hauptspaltfläche *d*.

Die Beobachtungen an Zwillingen nach dem gewöhnlichen Gesetze (Blende-gesetz) führen zum Nachweis gleichsinnigen Anheftens, derart, daß sich an der Zwillingsgrenze zwei ungleiche Tetraëder *p* und *p'* treffen, die gleichsinnig gerichtet sind. Die aus Spaltstücken von Picos de Europa geschliffenen Kugeln zeigten bei der Ätzung sich fast nie als einzelne Krystalle, sondern als Systeme von Viellingslamellen, von denen ein System das andere abschneidet, oder beide sich durchkreuzen, d. h. daß jede Lamelle sich nach dem Zusammentreffen mit einer anderen Lamelle in nahezu unveränderter Richtung und Breite jenseits derselben fortsetzt (vergl. Goldschmidt's entsprechende Studien an Meteor-eisen, diese Zeitschr. 46, 193).

Zur sicheren Unterscheidung der  $\pm$ -Formen, wozu die von Sadebeck und Becke gegebenen Hilfsmittel nicht in allen Fällen ausreichen, wird empfohlen, bei Krystallen, an denen man seltenere oder gut ausgebildete Flächen schonen will, eine nach *c*, *p* oder *p'* orientierte Fläche anzuschleifen, den übrigen Krystall in ein geschmolzenes Gemisch von zwei Teilen Schwefelblumen und einen Teil Flußspatpulver einzubetten und dann mit Salpetersäure unter Zusatz von Kaliumnitrit zu ätzen.

Krystalle von Zinkblende vom Binnental *c*, *p*, *p'*, Blende von Kapnik *p*, *p'*, *d*, *k*, von Bensberg *c*, *p*, *d*, *v*, *w*, *q*, *d*; *o*: oscillatorisch in Combination mit *q*, von Alston Moor *d*, *o*; von Óradna (Siebenbürgen) werden zum Schlusse näher beschrieben.

Ref.: Erich Kaiser.

**11. K. Simon** (aus Lübeck, in Kiel): Beiträge zur Kenntnis der Mineralfarben (N. Jahrb. f. Min. usw. 1908, Beil.-Bd. 26, 249—295).

Die Entfärbungserscheinungen bei dilut gefärbten Mineralien wurden in oxydierendem (*O*), reduzierendem (*H*) und neutralem Gase verfolgt. Die entfärbten Krystalle wurden der Radiumbestrahlung (10 mg Radiumbromid) ausgesetzt.

Versuchsanordnung: In ein einseitig zugeschmolzenes Jenenser Hartglasrohr (22 mm Weite, 35 cm Länge) ragten durch einen Gummistopfen drei schwer schmelzbare, 4 mm weite Glasrohre, von denen ein zugeschmolzenes zur Aufnahme eines Pyrometers diente, während durch die anderen das Gas ein- und ausgeleitet wurde. Pyrometer- und Gasausflußrohr waren bis nahe zum Boden des umschließenden Rohres durchgeführt und trugen ein Platinkörbchen zur Aufnahme des Krystalles. Controllversuche ohne Krystalle wurden vor und während der Versuchsreihen durchgeführt. Die zugeleiteten Gase wurden auf ihre Reinheit geprüft, aber jeweils doch noch gewaschen. Die abgeleiteten Verbrennungsgase wurden entsprechenden Reagentien zugeführt. Die Temperaturen wurden mit einem Thermoëlement aus Platin- und Platin-Rhodiumdraht gemessen.

I. Zirkon aus Ceylon, dessen spezifische Gewichte an zum großen Teil geschliffenem Materiale von 3,74 bis 4,693 schwanken (bestimmt mit der Westphal'schen Wage); zeigt wechselnde Färbung, unabhängig vom spezifischen Gewicht.

Zirkon von Tasmanien, abgerollte Krystalle von hell bis dunkelbraun-roter Farbe, spec. Gewicht 4,5—4,7.

Stücke beider Vorkommen wurden sorgfältig mit Äther, Alkohol und Wasser gereinigt und dann in der Vorrichtung erhitzt. Die meist düster bräunlichrote Farbe der im Luftstrom erhitzten tasmanischen Krystalle wurde bei 200°—250° leuchtend und fing bei 300°—320° an zu verblassen. In der Dunkelheit vorgenommene Entfärbung ließ lebhaft Phosphorescenz erkennen. Tasmanische Krystalle in *H* erhitzt zeigten eine Entfärbung gemäß folgender Zusammenstellung:

Farbe:	Entfärbungs- beginn:	Entfärbt bei	Ohne Änderung weiter erhitzt:	Farbe nach dem Erkalten:
1. Gelblichrot	345°	465°	—	hell gelblichgrau
2. Kirschrot	324	480	660°	farblos bis grau
3. Kirschrot	310	500	540	» » »
4. Dunkel Kirschrot	310	510	660	schwach rötlich
5. Hell gelbrot	295	460	—	farblos
6. Bräunlich gelbrot	290	470	500	farblos bis klar
7. Kirschrot	310	460	500	farblos
8. Kirschrot	300	510	650	matt bis rosa
9. Hell gelblichrot	280	400	580	grau bis farblos
10. Dunkel Kirschrot	320	510	650	farblos
11. Kirschrot	310	510	600	farblos

Die schwankenden Temperaturen für Beginn und Ende der Entfärbung sind wenigstens zum Teil auf die Größe der Stücke zurückzuführen, da sich bei einem Controllversuch ergab, daß kleinere Stücke bei niedrigeren Temperaturen farblos wurden wie größere.

Ein sichtbarer, aber nur geringer Beschlag (oft nur ein schwacher Hauch) im Gasausflußrohr wird auf Destillationsproducte aus den Zirkonen zurückgeführt. Der Gewichtsverlust jedes einzelnen Krystalles liegt innerhalb der Fehlergrenzen. Meßbare  $H_2O$ -Mengen waren nicht zu erzielen.

Ceyloner Zirkone mit Hyacinthfarbe verhielten sich folgendermaßen:

1. Rotbraun	310°	500°	550°	farblos
2. Bräunlichrot	300	500	540	farblos bis grau



3. Rotbraun	305°	490°	550°	rötlichgrau
4. Bräunlichgrün	290	500	750	zeisiggrün

Bei dem letzten Versuche war der dem vorher erwähnten entsprechende Beschlag auffallend stark.

Grün gefärbte Steine zeigten bei Erhitzung auf 700° keine Änderung, ein bräunlichgelber wurde strohgelb, mit Wiederkehr der ersten Farbe beim Erkalten.

Erhitzungsversuche mit *O* zeigten ebenfalls Beschläge, solange die Temperatur unter 400° blieb; dann verschwanden sie. Zirkone von Tasmanien zeigten

					Spec. Gewicht	
					vor	nach
1. dunkel rotbraun	300°	490°	600°	gelblichgrau	4,666	4,666
2. „ „	290	500	800	schwach rötlich	4,676	4,678
3. bräunlich Kirschrot	295	490	650	farblos	4,704	4,702

Wasser und Kohlensäure wurden mit genügender Deutlichkeit nachgewiesen, dagegen *N* nicht.

Früher braunrote, in *H* entfärbte Krystalle wurden, in *O* geglüht, völlig farblos und wasserklar, ursprünglich bleigraue hellrötlich, die nun umgekehrt in *H* wieder bleigrau wurden, welche Änderung immer wiederholt werden konnte.

Die in *H* vergeblich erhitzten grünen Steine zeigten auch in *O* keine Änderung.

Versuche mit Radiumbestrahlung zeigten bei allen Präparaten lebhaft Phosphoreszenz.

Ein in *H* entfärbter tasmanischer Krystall von bleigrauem Stich wurde durch Radiumbestrahlung schön rotbraun, darnach bei Erhitzen in *H* wieder bleigrau. In *O* geglüht und dann der Radiumbestrahlung ausgesetzt, wurde er rötlichbraun, welche Farbe aber etwas abblaßte. Ein in *O* entfärbter ursprünglich rötlicher Ceyloner Krystall wurde bei Radiumbestrahlung bräunlichrot, bräunlicher wie vor dem Glühen. In *O* erhitzt, trat lebhaft Lumineszenz auf, dann Verschwinden der Farbe. Der in *H*-Gas in dünnwandigem Glasröhrchen eingeschlossene Krystall nahm gleiche bräunlichrote Farbe an. Ein farbloser Krystall, dem Radiumpräparat ausgesetzt, wurde braun, blaßte aber im Sonnenlichte bald vollständig aus.

Eine organische Substanz als Färbemittel (vergl. Wöhler und v. Kraatz-Koschla, Ausz. diese Zeitschr. 33, 632) konnte nicht bestätigt werden. Namentlich liefern besonders intensiv rote Steine nicht eine merklich größere Menge von  $CO_2$ . Ebenso kann die durch Radiumbestrahlung erzeugte Braunfärbung nicht der Substanz an sich eigen sein.

II. Amethyst wurde in ähnlicher Weise untersucht unter genauer Bestimmung des Glühverlustes. Erhitzen in *H* und *O* lieferte den Nachweis, daß auch für Amethyst die Entfärbung von dem umschließenden Gas nicht beeinflußt wird. Eine genaue Entfärbungstemperatur konnte nicht festgestellt werden, höchstwahrscheinlich liegt sie wenig über 300°. Bei höherer Temperatur nimmt der farblose Krystall Gelb- bis Braunfärbung an, die an Intensität dem ursprünglichen Violett entspricht. Diese Gelb- und Braunfärbung ist gegen höhere Temperaturen wiederum nicht beständig. Bei hellem Brasilianer Amethyst verschwindet sie bei 500°. Tiefbrauner Uruguay-Amethyst bedarf einer bedeutend höheren Wärme zur Vertreibung des Brauns. Starke Pyrophosphoreszenz bei

der Entfärbung unterscheidet den Amethyst aus der Auvergne von denen aus Brasilien und Uruguay.

Der von Wöhler und v. Kraatz-Koschlaue (vergl. diese Zeitschr. 33, 634) zu 0,09 % angegebene Glühverlust wurde vom Verf. niedriger gefunden. Der unter dem Namen »gebrannter Topas« aus Brasilien importierte Quarz zeigte auffallend geringe Gewichtsverminderung. Die Unterschiede des Gewichtsverlustes im *H*- und *O*-Strom sind so gering, daß auf die Oxydation oder Reduktion von organischen Verbindungen nicht geschlossen werden kann.

Durch die Einwirkung von Radiumstrahlen wurde entfärbter Brasilianer Amethyst und solcher von Uruguay wieder violett gefärbt, während andere Vorkommen eine derartige Einwirkung nicht zeigten.

III. Rauchquarz, tief rauchbraune Krystalle, zeigten sowohl beim Erhitzen im *O*- wie im *H*-Strom geringe Mengen von  $CO_2$  und  $H_2O$ . Ebenso zeigten sich geringe Beschläge im Gasausflußrohr. Die Entfärbung erfolgte bei 300°. Daß auch hier anorganisches Pigment anzunehmen ist, ergibt sich daraus, daß der im *O*-Strom entfärbte Krystall unter Einfluß der Radiumbestrahlung schwache Braunfärbung aufwies.

IV. Turmalin zeigt bei der Entfärbung ebenfalls keinen Einfluß des umgebenden Gases. Ein Teil sowohl roter wie grüner Krystalle nimmt beim Erkalten, nach Entfärbung durch Erhitzen, die ursprüngliche Färbung ganz oder teilweise wieder an. Bei der Entfärbung zeigen sich Spuren von  $CO_2$  und  $H_2O$  und geringe Beschläge von Destillationsproducten, die aber, da sie sowohl bei dem entfärbbaren wie bei dem unveränderlichen Turmalin auftreten, mit dem färbenden Agens nichts zu tun haben.

V. Topas zeigt wiederum Unabhängigkeit der Entfärbung vom umschließenden Gase. Spuren von  $CO_2$  und  $H_2O$  sollen mit der Farbe nichts zu tun haben und die schwärzlichen Destillationsproducte sind nicht organischer Natur. Die gelbe Färbung ist auch hier nicht flüchtig, denn nach der Entfärbung kehrt die gelbe Farbe wieder und ist dann oft intensiver wie vor der Entfärbung.

Die Untersuchungen deuten insgesamt auf ein anorganisches Färbemittel hin, das sich bei hohen Temperaturen verliert und durch Bestrahlung (Radiumbestrahlung, in manchen Fällen auch durch Sonnenlicht) wieder hergestellt wird.

Ref.: Erich Kaiser.

**12. J. Königsberger** (in Freiberg i. Br.): **Geologische Beobachtungen am Pizzo Forno (Schweiz, Canton Tessin) und Beschreibung der Mineralagerstätten des Tessiner Massivs** (N. Jahrb. f. Min. usw. 1908, Beil.-Bd. 26, 488—564. Mit 2 Tafeln).

Die Arbeit enthält in einem geologischen und petrographischen Rahmen zahlreiche wichtige mineralogische Einzelheiten, von denen hier nur ein Teil wiedergegeben werden kann.

Tessiner Gneiß von Alp Crozolina zeigt idiomorphen Biotit ( $a$  hellgelb,  $b = c$  hellbraun; Axenwinkel und Auslöschungsschiefe = 0), Apatit, Granat {110} und zu  $\frac{1}{3}$  des Gesteines teilweise idiomorphen, meist aber in Pflastersteinstructur Plagioklas (Zwillingslamellen äußerst selten; nach genauer Bestimmung basischer Oligoklas, etwa  $Ab_{75}An_{25}$ ; zonarer Bau: Hülle  $Ab_{75}An_{25}$ , Kern  $Ab_{65}An_{35}$ , wobei Bestimmung hier wie in den folgenden Fällen nach der v. Fedorow'schen Methode erfolgte), zu  $\frac{1}{4}$  des Gesteins Quarz. Orthoklas fehlt.

Tessiner Gneiß von Alp Erena zeigt Biotit (a hellbraun, b = c dunkelbraun), Granat (abgerundet {110}), Zirkon, Plagioklas (nur selten Albitlamellen; Oligoklas), Orthoklas nicht häufig, Quarz.

Tessiner Gneiß von Alp Sovenda zeigt Biotit (Axenwinkel  $40-20^\circ$ ; a hellgelb, b = c blaugrün; parallel {001} erfolgt nur jeweils um  $180^\circ$  sehr schwache Aufhellung; secundär in Muscovit umgewandelt), Granat (kleine {110}); Zirkon, Plagioklas (primär wohl meist idiomorph, jetzt stark zertrümmert; Albit, daneben Oligoklas), Klinozoisit, Epidot, Quarz (stark zertrümmert). Die Bildung von Albit, Klinozoisit, Epidot, Muscovit zeigt die starke chemische Dynamometamorphose.

Tessiner Gneiß von Sasso Corvo zeigt Biotit, reichlichen Muscovit (zum Teil sicher aus Biotit entstanden), basischen Oligoklas, Orthoklas, Mikroklin, Quarz. Starke chemische Dynamometamorphose, schwache Zertrümmerung.

Tessiner Gneiß von Forné (?) zeigt im Gegensatz zu den anderen Tessiner Gneissen an den Plagioklasen häufig Periklin- und Albitgesetz.

Tessiner Gneiß von Val Chironico (Contactnähe) ist durch zahlreiche größere hellrote Granaten in der weißen grobkörnigen Masse gekennzeichnet. Er enthält idiomorphen, etwas zersetzten Biotit, Granat ({110}, teilweise zertrümmert und corrodiert), basischen Oligoklas (Zwillingsbildung fehlt meist; {040} liegt meist senkrecht zur Schieferung), Quarz (kaum undulose Auslöschung). Orthoklas fehlt. Chemische Dynamometamorphose gering.

Granatreicher Tessiner Gneiß, südl. von Alp Crozolina, besteht zur Hälfte aus stellenweise Quarz einschließenden Granaten; daneben Biotit, dieser zum Teil in Pennin verwandelt, basischer Oligoklas, selten Quarz. Klinozoisit häufig. Die chemische Dynamometamorphose ist ziemlich intensiv, die mechanische Zertrümmerung gering.

Gefalteter Tessiner Gneiß von Pizzo di Soveltra zeigt wirr gelagerten einaxigen Biotit (in großen Fetzen) [a hellbraun, b und c dunkelbraungrün, zum Teil in Muscovit oder Pennin umgewandelt], eingeschlossen Granat, Hornblende (in etwas zertrümmerten Prismen: a hellgelb, b hellgrün, c dunkelgrün;  $c:c = 14^\circ$ ,  $2H$  ca.  $90^\circ$ ), Apatit, Zirkon; Plagioklas mit viel Periklin-, seltenen Albitlamellen, zum Teil zersetzt). Klinozoisit und Zoisit. Beträchtliche chemische wie mechanische Dynamometamorphose. Aus der chemischen Untersuchung (durch W. Autenrieth) folgt, daß der Kaligehalt des Biotits 8,1% beträgt. Mit diesem hohen Kaligehalt steht in Übereinstimmung die Umwandlung in Muscovit bei der Dynamometamorphose im Gestein und die Auskrystallisation von Muscovit als Kluftmineral.

Tessiner Gneisse von der Decke am Pizzo Forno mit feiner Paralleltexur, stark gefaltet, zeigt Biotit, häufig in Pennin umgewandelt, daneben farblosen Kaliglimmer (mit nicht sehr starker Doppelbrechung, kleinem, nicht constanten, unter  $30^\circ$  liegendem Axenwinkel), wahrscheinlich Phengit, selten Granat, basischen Oligoklas, selten Orthoklas, stark zertrümmerten Quarz. Ein Injektionsgestein mit starker mechanischer und schwächerer chemischer Metamorphose an der Basis des Gipfels zeigt dunkle graphitreiche Ränder an hellen Adern einer granitischen Masse aus basischem Oligoklas, Quarz, Chlorit an Stelle von Biotit.

Glimmerschiefer unterhalb Dalpe an der Straße zeigt Biotit,



Muscovit mit Pennin verflochten, Zirkon, basischen Oligoklas, unversillingten Orthoklas, von Quarzkörnern durchsetzt und von Muscovit umrandet.

Ein als Spessartit anzusprechendes Ganggestein in der Valletta del Alpe di Rodi zeigt Plagioklas, Quarz, Biotit, Hornblende panidiomorph, zum Teil in orientierten Durchwachsungen.

Staurolith-Biotit-Schiefer nördlich von Pizzo di Soveltra ließ erkennen Biotit, teilweise in Pennin und Muscovit ( $2E = 65^{\circ}$ ) umgewandelt; Titaneisenglimmer mit Pennin verwachsen, Rutil, Apatit, Staurolith in großen gut ausgebildeten Krystallen ( $\{110\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{101\}$ ,  $a = b$  farblos,  $c$  hellgelb. Spaltung nach  $b$  deutlich, Zwillinge nach  $\{232\}$  häufig, von Quarz siebartig durchwachsen), grüne idiomorphe Hornblende, Granat, Plagioklas ( $Ab_{75}An_{25}$ ), Quarz.

Biotitglimmerschiefer von Alp Mancucco unterscheidet sich vom vorigen durch Hervortreten des Stauroliths, Zurücktreten von Turmalin und Granat. Ein als Spessartit angesprochenes Ganggestein in dem vorher beschriebenen enthält Hornblende ( $a$  hellgelb,  $b$  hellgrün,  $c$  dunkelgrün;  $c:c = 18^{\circ}$ ), Biotit, zertrümmerten Quarz, Plagioklas,  $Ab_{60}An_{40}$ .

Graphitschiefer der Alp Crozolina zeigt  $\frac{1}{2}\%$  des Gesteins aus Graphit bestehend.

Kalkglimmerschiefer ob Piumogna zeigt Biotit ( $a$  hellgelb,  $b = c$  rotbraun, Axenwinkel  $2^{\circ}-4^{\circ}$ , auffallend starke Doppelbrechung), Quarz, Calcit, Albit.

Die Kluftmineralien des nordöstlichen Tessiner Massivs sind weniger interessant wie die des Aar- und St. Gotthard-Massivs. Viele Fundortsangaben angeblich aus dem Tessiner Massiv stammender Mineralien erwiesen sich als falsch.

Im Tessiner Gneiß zeigt Typus I die vollständige, für den nordöstlichen Tessiner Gneiß charakteristische Mineralassociation: Quarz, Adular, Chlorit, Sphen, Prehnit in wechselnden Mengen, wozu Heulandit, Albit, Muscovit treten können.

Alp Arena<sup>1)</sup>: kleine klare oder größere weiße Adulare<sup>2)</sup>  $\{110\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{101\}$ , Quarz, kleine klare Krystalle der für die meisten Gneiß des Tessiner Massivs charakteristischen Ausbildung, Sphen mit  $\{112\}$ ,  $\{102\}$ ,  $\{010\}$ ;  $\{001\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{132\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{132\}$ ,  $\{274\}$ , wulstiger Chlorit, Prehnit in halbkugeligen Aggregaten, an Einzelkrystallen zuweilen deutlich  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ . Andere Klüfte zeigen noch Muscovit.

Grat östlich vom Pizzo Forno: Weißer kleiner Adular  $\{110\}$ ,  $\{001\}$ ,

1) Die Fundstellen sind im Originale unter Hinweis auf den Siegfriedatlas genauer angegeben. An anderer Stelle (Eclogae geologicae Helvetiae, December 1909, 10, Nr. 6, 852), wo auch einige der hier erwähnten Beziehungen der Paragenesis, wie namentlich die allgemeineren Betrachtungen über Altersverhältnisse der Eruptivgesteine, über Contact-, Regional- und Dynamometamorphose weiter ausgeführt werden, kündigt Verf. eine Karte an, die beim Aufsuchen der Mineralagerstätten der weiteren Umgebung wichtige Dienste leisten kann: Geologische und mineralogische Karte des östlichen Aar-Massivs von Disentis bis zum Spannort, mit Angabe der Mineralfundorte und Erzlagerstätten. Mit kurzem Text. Freiburg i. Br. (Speyer und Kaesner) 1940. [Die Karte ist jetzt erschienen.]

2) In Übereinstimmung mit der Bezeichnung Verfs. sind oben die durch ihre Größe die Gestalt bedingenden Flächen eines Krystalles durch Strichpunkt von den anderen getrennt. Die den Habitus bedingenden Flächen sind unterstrichen.



{101}, Zwillinge und Vierlinge nach {001}. Quarz schlecht ausgebildet, groß {1010}, {1011}, {0111}. Albit, Spnen {102}, {112}, {021}, selten Epidot.

Poncione di Braga: Adular und Quarz, wenige schlecht ausgebildete Krystalle. Spnen {102}, {001}; {110}, {101}, {011}, Zwillinge nach {001}, Muscovit.

Alp Crozolina zeigt die fast vollständige Association der kaliarmen Tessiner Gneißfacies: Albit, klein, schlecht ausgebildet. Quarz im Tessiner Habitus: {1010}, {3031}, {1011}, {10.010.1}. Der Wechsel von schmalen Prismen- mit steilen Rhomboëderflächen bewirkt die charakteristische Zuspitzung der langen Krystalle. Spnen. Dunkelgrüne kugelige Chloritaggregate, einzelne Krystalle,  $2E = 29^\circ$ ,  $c:c = 1^\circ$ . Prehnit, weißlich, halbkugelige Aggregate.

Typus II stellt die nicht ganz vollständige Association im natronreichen, etwas glimmerarmen Tessiner Gneiß dar.

Weg von Chironico nach Alp Spuonda: kleine Quarzkrystalle, dunkelgrüne Chloritaggregate, Heulandit (bis 4 cm lang): {101}; {010}, {221}, {100}, {001}.

Lago di Froda: Quarz, Chlorit, apfelgrüner Prehnit.

Typus III, sehr unvollständige Association in glimmerreichem Tessiner Gneiß. Sovenda: Epidot, Quarz, Chlorit.

Typus IV. Die Association in kalireicherem Tessiner Gneiß. Unter Passo Naret: Adular, bis 10 cm und mehr, {001}, {110}; {010}, {130}, Quarz, schlecht ausgebildet, Muscovit ( $2E = 65^\circ$ ).

Sasso Corvo oder Forné zeigt mehrere große Krystallklüfte: Adular: {110}, {010}, {001}, {101}; {130}, {100}, Quarz, Muscovit, Turmalin.

Typus V, mineralärmste Association: Alp Piumogna. Kluftflächen mit Quarzband ausgekleidet, auf dem Quarzkrystalle der Tessiner Ausbildung sitzen. Sie zeigen nicht seltene milchige Färbung infolge matter Flächen und Einschlüsse.

Paragneiße und Glimmerschiefer.

Ghiacciajo dei Cavagnoli. Quarz, Tessiner Habitus, {1010}, {3031}, {1011}; {4041}, {6061}, Turmalin: {1010}, {0111}. Pyrit: {100}, stark verwittert. Albit. Schlecht ausgebildeter größerer Adular und Muscovit.

Cabanna laghetti-Naret, in Disthenglimmerschiefer Quarz mit Turmalin, blauer Disthen.

Kessel unter Campolungo: Quarz {1010}, {1011}, {0111} mit braunen Turmalinnadeln, Chlorit.

Kalkglimmerschiefer zeigen eine Association der Kluftmineralien, in denen der Gesteinszusammensetzung entsprechend Calcit vorherrscht.

Obere Val Cristallina: Albit, gute Krystalle, {001}, {010}, {110}, {110}; {101}, {130}, {111} nach Albit- und Periklingesetz lamellar verwachsen. Calcit {0112}, {2131}. Eisencarbonat in Eisenocker umgewandelt. Margarit, spröde, dünne, gelbliche, hexagonale Tafeln,  $2E = 56^\circ$ . Auslöschungsschiefe ca.  $6^\circ$ . Ähnliche Vorkommen auch an anderen Stellen der Kalkglimmerschiefer.

Fontana: Calcit, zum Teil sehr flächenreich, {0112}, {1010}; {2131}, {1120}; an einigen Fundstellen {1010} . . . , an anderen {2131}. Margarit.

Lago Tremorgio: Eisencarbonatreicher Calcit {1011} und eisenarmer Epidot {001}, {100}; {102}.

Zusammenfassung: Die Grundzüge der Mineralassociation sind im Tessiner Massiv dieselben, wie im Aar- und St. Gotthard-Massiv (vergl. Königsberger, Ausz. diese Zeitschr. 37, 643—650). Zersetzung des Plagioklas (vergl. Königsberger und Müller, Auszug diese Zeitschr. 45, 662—664) durch Wasser bei Anwesenheit von  $CO_2$  veranlaßt Bildung von Quarz. In kleineren Klüften und concentrirten Lösungen in sehr plagioklasreichen oder carbonathaltigen Gesteinen wird Albitbildung veranlaßt. Ist nicht viel  $CO_2$  zugegen, so scheidet die Lösung unter  $250^0$  Zeolith aus. Adular hängt von Kalifeldspat im Gestein, Sphen auf Klüften von Sphen im Gestein ab. Biotit liefert Chlorit. Muscovit ist wahrscheinlich auf den Kalireichtum der Gesteinsbiotite zurückzuführen.

Contactgneiße mit Turmalin, Pyrit und Rutil im Gestein zeigen diese auch auf der Kluft. Kalkglimmerschiefer liefern Margarit, Calcit, Eisencarbonat, Rutil, selten Epidot.

Auch hier zeigt sich (vergl. diese Zeitschr. 37, 648), daß es sich bei der Zersetzung und Ausscheidung von Mineralien in den meisten Fällen handelt »nicht um einfache Löslichkeit, sondern um eine chemische, von der Temperatur abhängige Wechselwirkung, die durch das Massenwirkungsgesetz und die Phasenregel gegeben ist«.

Die Minerallagerstätten im Dolomit (Passo Campolungo und Passo Cadonigho) bilden den Übergang zwischen eigentlichen Mineralklüften und den Ausscheidungen im dynamometamorphosierten Gestein in engen Zwischenräumen und daher concentrirter Lösung. [Über die Mineralien der Dolomite von Campolungo vergl. Engelmann, Ausz. diese Zeitschr. 2, 344; Sestini, Ausz. 35, 512; Mann, 42, 665—666; Linck, 47, 418.]

Meist treten in den Dolomiten der verschiedenen Massive nur Dolomitrhomboëder, Rutilnadeln und etwas Pyrit auf, zu denen nur stellenweise (Binnental; Campolungo) eine Reihe von Mineralien tritt, die primär nichts mit dem Dolomit zu tun haben. (Zusammensetzung des Dolomits siehe Linck, Ausz. diese Zeitschr. 47, 418—420.)

Eine Schicht von weißem Dolomit ist überall von weißen Stengeln (nach  $c$  bis 5 cm lang) von Tremolit durchwachsen ( $c$  meist senkrecht zur Schichtung): {410}, {010}. Zuweilen ist er dunkler, vereinzelt grün, dann in Begleitung von Disthen und Staurolith an der Grenze des Glimmerschiefers, dessen Lösungen bei der Dynamometamorphose den Dolomit vermutlich randlich imprägnierten. Feine Büschel von Tremolit zeigen unter dem Einfluß der Atmosphärien die Umwandlung von Tremolit in Talk. Der Tremolit ist nicht zertrümmert, daher sicher eine dynamometamorphe Bildung der Faltungsperiode.

Korund, rot und blau, meist zerfressene oder im Wachstum gehemmte Krystalle: {2243}, {1120}, {0001}; {1011}; Zwillingslamellen nach {1011}; vielfach regelmäßig verwachsen mit Diaspor. Dieser klar, häufig stark gebältert: {040}, {110}, {011}, {121}, {111}, {021}, {130}, {140}. Grüner Turmalin {1120}, {0221}; {1010}, {1011}, {0112}, {0001}? Farbloser Fluorit meist {100}, selten {111}. Selten Quarz {1010}, {1011}, {0111}. Pyrit {100}, auch {210}. Phlogopit {0001}, {4010}. Talk.

Alp Cadonigho. Calcit {1011}, auch Skalenoëder. Quarz {1010}, {1011}, {0111}. Titanit {001}, {123}, selten Orthoklas (Linck, diese Zeitschr. 47, 418).

Beachtenswert sind Ähnlichkeiten zwischen dem Vorkommen von Campolungo und den Schmirgellagerstätten im Marmor auf Naxos.

Die Mineralien der Biotitglimmerschiefer und ihre Einlagerungen sind teilweise durch Contactmetamorphose entstanden. Besonders randlich gegen den Tessiner Gneiß tritt rosa Granat {110} und schwarzer Turmalin mit undeutlicher Begrenzung auf. Helle geschieferte Paragonitlinsen sind der oberen Zone der Biotitglimmerschiefer eingelagert und bestehen nur aus einer panidiomorphen Grundmasse von Paragonit, kleinen Disthen- und Staurolithkrystallen, vielfach in paralleler Verwachsung, in die große unverletzte Krystalle von Disthen und Staurolith eingelagert sind. Die Fundorte dieses unter der Bezeichnung Alp Spuonda bekannten Vorkommens werden genauer beschrieben.

Es wird in der Arbeit eine ausführliche Darstellung der Lagerungsverhältnisse gegeben, der sich dann eine Discussion erklärender Hypothesen für die Mineralparagenesis der auftretenden krystallinen Schiefer anschließt. Dies führt Verf. zu einer interessanten Übersicht der Erscheinungen und verschiedenen Arten der Contactmetamorphose und der Dynamometamorphose mit spezieller Berücksichtigung der Verhältnisse in dem Arbeitsgebiete. Daran schließt sich noch eine Besprechung der Tektonik und der Altersverhältnisse von Tessiner Massiv zu St. Gotthard- und Aare-Massiv. Auf diese Ausführungen kann an dieser Stelle leider nur hingewiesen werden. Es muß genügen, aus den Ergebnissen der Untersuchung einige Punkte herauszuheben.

Der Tessiner Gneiß des Pizzo Forno ist die obere dioritische Randfacies eines Tiefengesteines, das chemisch dem St. Gotthard-Granit nahesteht. Chemisch durch Vorherrschen von  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  charakterisiert, zeigt es petrographisch einen meist unverzwilligten sauren Andesin, basischen Oligoklas und kalireichen Biotit, scheinbare Spaltbarkeit besitzenden Quarz, Fehlen von Orthoklas und eine Structur zwischen der eines Tiefengesteines und eines Hornfelses. Die Paralleltexur ist vermutlich primär. Die prätriadischen Sedimente sind höchst wahrscheinlich durch Contact verändert, und haben später noch eine Dynamometamorphose erlitten, die aber ihrer chemischen Wirkung nach schwächer als im Aare- und St. Gotthard-Massiv war. Die Kluftmineralien stehen wie in den anderen Massiven in engem Zusammenhang mit dem chemischen Bestande des Gesteines, in dem sie vorkommen. Die triadischen und posttriadischen Sedimente zeigen keine sicheren contactmetamorphen Veränderungen.

Ref.: Erich Kaiser.

**13. F. Cornu** († in Leoben): **Mineralogische und minerogenetische Beobachtungen** (N. Jahrb. f. Min. usw. 1908, 1, 22—57).

4. Synthese des Huantajayits. Ein frisch gefällter und gut ausgewaschener Niederschlag von  $\text{AgCl}$  wurde bei Zimmertemperatur in eine gesättigte, stark ammoniakalische  $\text{NaCl}$ -Lösung eingetragen, sodaß die Lösung in bezug auf  $\text{AgCl}$  nicht völlig gesättigt war. In enghalsigen Kolben wurde die Lösung im Dunkeln langsam verdunstet. Nach Entweichen eines Teiles des Ammoniaks schieden sich zunächst an den Gefäßwänden Kryställchen aus von  $\text{AgCl}$  {111} vorwiegend, {100}. Sie zeigten schwache anomale Doppelbrechung, verbunden mit Sectorenteilung (vergl. Goßner, diese Zeitschr. 38, 133) und Auslöschung parallel und senkrecht zu den Hexaëderkanten. Die Kryställchen zeigten die Plasticität des  $\text{AgCl}$  und die Zusammensetzung des natürlichen Huantajayits.

Weiteres Verdunstenlassen der Lösung ergab bis 3 mm große silberarme (Analyse von Görgy 2,39  $\text{AgCl}$ ) Mischkrystalle {100}, {111}, durch Flüssig-



keitseinschlüsse trübe, von höherem Glanze wie Steinsalz, mit ziemlich starker Doppelbrechung und Felderteilung. Die Hexaëder entsprachen sechs doppelbrechenden Pyramiden mit Schwingungsrichtungen normal zu den Hexaëderflächen.

Darstellung von *AgCl-NaCl*-Mischkrystallen aus dem Schmelzflusse gelang durch Eintragen von *NaCl*-Pulver in eine Schmelze von *AgCl*, im Porzellantiegel über der Bunsenflamme. Die sehr spröde krystallinische Masse ist unter dem Mikroskope ziemlich homogen und läßt nur wenig von optischen Anomalien erkennen.

Künstliche *NaCl*-Krystalle aus rascher Verdunstung der angegebenen Lösung gaben eine orientierte Trübung an den Grenzen der Sektoren (vgl. Ochsenius, diese Zeitschr. 28, 305), wobei die getrübbten Partien orientierte anomale Doppelbrechung zeigten, während die hellen Partien sich als isotrop erwiesen.

*NaCl*-Kryställchen enthielten kleine *AgCl*-Oktaëder und -Hexaëder vollkommen parallel eingewachsen (vgl. Lehmann, diese Zeitschr. 1, 492).

2. Neubildung von Magnetkies auf einer Kohlenhalde. Beim Wegräumen einer Halde beim Amalia III-Schacht bei Bilin wurde 1902 ein Stück einer Eisenschiene gefunden, das futteralartig von einer 1,5 cm dicken Kies-schicht umhüllt wird. In der brennenden Halde aufsteigende *S*-Dämpfe haben den Kies unter Entnahme von Eisen aus der Schiene gebildet.

3. Neue Synthese des Covellins (vgl. diese Zeitschr. 5, 397; 11, 34; 17, 497; 29, 300). Reines Malachitpulver (oder Krystalle) von Nischne Tagilsk in Sibirien wurden mit tiefgelber Schwefelammoniumlösung mehrere Wochen bei Zimmertemperatur behandelt. Das vorhandene Malachitpulver wurde in die tiefblauschwarz gefärbte Substanz umgewandelt (Analyse von Grete Becke: *S* 28,18, *Cu* 57,08, *H<sub>2</sub>O* 4,95). Die gebildete lockere Substanz zeigte bei Luftzutritt eine auffallend leichte Umwandlung in Kupfersulfat, die auch bei feingepulvertem natürlichen Covellin von Leogang bei Behandlung mit destilliertem Wasser nachweisbar war.

4. Beitrag zur Kenntnis des blauen Steinsalzes. Österreichisch-ungarische Fundorte, zum Teil nach Literaturnotizen, zum Teil nach Beobachtungen in verschiedenen Sammlungen: Hallein; Hallstatt; Ischl; Aussee; Hall in Tirol; Kalusz; Maros-Ujvár (rosenrotes Krystallsalz: Koch, diese Zeitschr. 11, 262); Bochnia (Kreutz, diese Zeitschr. 24, 626).

Manche Sylvinkrystalle {100}, {*kl*l} von Kalusz enthalten bis 1 mm große {100} von tiefblauem Steinsalz mit purpurvioletter Saum. Im allgemeinen wird bemerkt, daß in den österreichischen Salzbergwerken einmal alte Bildungen von blauem Steinsalz in Anhydrit, Kalkstein, andererseits jüngere Bildungen von meist lichtvioletter Fasersalz in Salzthon vorkommen.

Nach der schon von Kreutz (diese Zeitschr. 24, 626; 29, 403) und von Giesel angewandten Methode des Erhitzens von Steinsalz in Dämpfen von *Na* bzw. *K* konnten gleiche Bildungen von »hervorragender Schönheit« auch durch Erhitzen in *Li*-Dampf erhalten werden. Beim Erhitzen von ausgeglühtem farblosem Sylvin von Kalusz wie auch von Staßfurt in *K*-, *Na*-, *Li*-Dampf erhaltene Präparate besaßen das typische Aussehen trüber Medien. Hieraus wie aus weiteren Färbungsversuchen an einigen künstlichen Alkali-halogeniden (vergl. Wöhler und Kasarnowski, diese Zeitschr. 44, 346), *KBr* mit *K*-Dampf, *KJ* mit *K*-, *Na*-Dampf, wird gefolgert, daß die Färbung des Alkali-halogenids unabhängig erscheint von dem zur Färbung angewandten Alkalimetall.



Natürliches blaues Steinsalz nimmt bei mäßigem Erwärmen violette Färbung an; violettes Steinsalz entfärbt sich beim Erwärmen vollständig. Die künstlich gefärbten Stücke entfärben sich auch nach folgender Farbenfolge: 1. purpur, 2. purpurviolett, 3. violett, 4. farblos (vgl. Siedentopf, diese Zeitschrift 44, 185). Künstliche blaue Salze in Paraffin oder Wasserstoff bis auf 400° erhitzt, zeigen keine Entfärbung.

Dunkelblaues Steinsalz von Staßfurt zeigt violette Strichfarbe des Pulvers, sofern dasselbe nicht allzufein gerieben wurde.

Ausführliche Druckversuche (vgl. Cornu, diese Zeitschr. 47, 387) an Spaltstücken, die zwischen glatten Pappscheiben befestigt waren, lieferten folgendes Resultat (vergl. auch die analogen Versuche von Siedentopf, diese Zeitschr. 47, 87): Das natürliche blaue und purpurrote Steinsalz, das durch Alkalidämpfe gefärbte Steinsalz und die übrigen durch Alkalimetalle gefärbten Alkalihalogenide und das subtractiv durch Kathodenstrahlen gefärbte Steinsalz (letztere Angabe steht im Gegensatze zu den Siedentopf'schen Versuchen) werden, nachdem auf sie ein orientierter Druck ausgeübt wurde, pleochroitisch und zwar um so stärker, je weniger plastisch die Substanz ist. Senkrecht zur Druckrichtung ist die stärkere Absorption, der ein blauer gegenüber dem purpurroten oder violetten Farbenton parallel zur Druckrichtung entspricht. Der Pleochroismus ist unabhängig von den Metaldämpfen.

Mischkrystalle von  $AgCl$  und  $NaCl$  nehmen beim Erhitzen im Metaldampf eine braune oder citronengelbe Farbe an und werden nach dem Druck nicht pleochroitisch.

Künstliche Steinsalzpräparate mit »Pseudofluorescenz« (Kreutz, diese Zeitschrift 29, 403; Focke und Bruckmoser, diese Zeitschr. 45, 418; Siedentopf, diese Zeitschr. 44, 185) lassen gepreßt eine Verminderung, erhitzt eine Verstärkung dieser Eigenschaft erkennen. Künstlich gefärbtes braunes Steinsalz wird nach dem Pressen nicht pleochroitisch, nimmt jedoch eine blaugrüne Farbe an, was auch bei Belichtung mit chemisch wirksamen Strahlen erfolgt.

Beim Auflösen zeigt natürliches tiefblaues Salz, in gleicher Weise wie künstlich durch Glühen mit  $Na$ -Dampf gefärbtes, eine Gasentwicklung.

An dem eine Mikrostruktur nach {110} zeigenden natürlichen blauen Salz von Staßfurt wurde Doppelbrechung beobachtet, die darauf hinweist, daß sich der Farbstoff parallel den Gleitlamellen nach {110} eingelagert hat.

Natürliches blaues Steinsalz gibt mit Phenolphthalein als Indicator eine alkalische Reaction wie die künstlichen Präparate.

Ref.: Erich Kaiser.

**14. E. Sommerfeldt** (in Aachen, früher in Tübingen): Ein Beispiel für optisches Drehungsvermögen bei nichtenantiomorphen Krystallen: Der Mesityloxydoxalsäuremethylester (N. Jahrb. f. Min. usw. 1908, 1, 58—62).

Über Krystallform und optische Eigenschaften vergl. man Angaben diese Zeitschr. 45, 509—510; 47, 683. Größere Krystalle mit vollkommener Spaltbarkeit nach einer als {001} aufgefaßten Fläche zeigten {001}, {00 $\bar{1}$ }, {111}, {1 $\bar{1}$ 1}.

Die optischen Verhältnisse entsprechen den Angaben in den angegebenen Auszügen. Gegenüber W. Voigt wird betont, daß die vorliegenden Krystalle keine Zwillinge seien.

Ref.: Erich Kaiser.

**15. H. Schleimer (in Graz): Synthetische Studien** (N. Jahrb. f. Min. usw. 1908, 2, 4—34. 2 Tafeln).

Im Anschlusse an die Arbeiten von Dölter (diese Zeitschr. 42, 396—399), H. H. Reiter (diese Zeitschr. 45, 644) und Freis (diese Zeitschr. 47, 423) mit Mineralgemengen von drei Componenten werden hier neben drei Eläolith-Anorthit-Mischungen zwei Versuchsreihen von drei Componenten durchgeführt: Olivin, Labrador, Augit, sowie Labrador, Augit, Magnetit. Die feingepulverten innig gemengten Mineralien wurden im Fourquignon-Ofen zum Schmelzen gebracht; die Schmelze wurde längere Zeit unter Rühren im Flusse erhalten und dann zur weichteiligen Consistenz abgekühlt, welcher Zustand drei bis vier Stunden beibehalten blieb, wonach die Abkühlung durch drei weitere Stunden fortgesetzt wurde. Die Schmelzpunktmessungen wurden im horizontalen elektrischen Ofen vorgenommen. Aus der gepulverten Mischung wurden kleine Tetraëder geformt und auf einem kleinen Platinschlitten im Ofen so lange belassen, bis das Tetraëder nach Abflachung der Kanten (Temperatur  $\Delta_1$ ) an die Unterlage anzuschmelzen begann (Temperatur  $\Delta_2$ ) so zwar, daß es bei Aufwand einer geringen Kraft gerade noch abgehoben werden konnte.

Unter Schmelzpunkt des Silicatgemenges wird dabei die Temperatur verstanden, bei der alle Bestandteile der Mischung geschmolzen, bezw. gelöst sind. Die Verflüssigungspunkte liegen meist über dem Schmelzpunkte der niedrigst schmelzenden Componente oder fallen mit ihm zusammen. Dabei ist der Schmelzpunkt des Silicatgemenges abhängig von den Mengenverhältnissen der Componenten.

Die Erweichungspunkte wurden an Fäden von ungefähr 0,5 mm Durchmesser bestimmt, die quer über den Platinschlitten befestigt, in den Röhrenofen eingeführt und mit dem Fernrohr beobachtet wurden. Die Erweichungspunkte  $T_1$  geben die einer Krümmung des Fadens, die Flüssigkeitspunkte  $T_2$  die des Abschmelzens des Fadens. Die Erweichungspunkte waren bedeutend höher, als erwartet wurde. Die maximale Erniedrigung unter den Schmelzpunkt des Augits beträgt bei der Reihe Olivin-Labrador-Augit nur  $15^\circ$ , bei der Reihe Labrador-Augit-Magnetit  $25^\circ$ . Die Punkte  $T_2$  schwanken auch für sehr verschiedene Concentrationen nur wenig. Die Punkte  $T_1$  und  $T_2$  sind unsicher, nur Näherungswerte.

Der Einfluß der Temperatur bezw. der Abkühlungsgeschwindigkeit zeigte sich bei einigen Versuchen der Olivin-Labrador-Augitreihe dadurch, daß wegen zu rascher Abkühlung bei den höheren Temperaturen Olivin nicht zur Ausscheidung kam, der doch sonst bei dieser Reihe bei langsamer Abkühlung sich immer zuerst ausgeschieden zeigte, auch wenn nur 5—10 % in der Schmelze enthalten waren.

Augit-Magnetit- bzw. Augit-Olivinreiche Schmelzen waren unter sonst gleichen Umständen wegen des hohen Fe-Gehaltes dünnflüssiger als die, in denen Labrador gegen Augit-Magnetit bzw. Augit-Olivin vorherrschte. Die verschiedene Viscosität, hier die verschiedenartige Umwandlung der festen in die flüssige Phase (langsame Umwandlung bei Labrador, Eläolith, Anorthit gegenüber Augit, Magnetit und Olivin, bei denen Umwandlungspunkt und Verflüssigungspunkt beinahe zusammenfallen, vergl. Dölter, diese Zeitschr. 45, 600) äußerte ihren Einfluß auch bei den Gemengen.

Bei der Eläolith-Anorthitreihe wurden als Neubildungen Korund, Kalkspinell und Sillimanit beobachtet. Gemeinschaftliche Bildung von Korund und

Sillimanit wurde im Gegensatz zu den Angaben bei Morozewicz (vergl. diese Zeitschr. 33, 495) beobachtet.

Auf alle Einzelbeobachtungen kann hier nicht eingegangen werden. Die Temperaturbeobachtungen sind im folgenden zusammengestellt.

	$\Delta_1$	$\Delta_2$	$T_1$	$T_2$
5 Eläolith : 4 Anorthit	1190 <sup>0</sup>	1225 <sup>0</sup>	1030 <sup>0</sup>	1165 <sup>0</sup>
4 » : 1 »	1200	1220	1045	1155
4 » : 3 »	1205	1235	1080	1170
25 Olivin : 55 Labrador : 20 Augit	1205 <sup>0</sup>		1020 <sup>0</sup>	1175 <sup>0</sup>
15 » : 65 » : 20 »	1210		1050	1195
15 » : 50 » : 35 »	1205		1080	1195
10 » : 80 » : 10 »	1205		1050	1175
10 » : 50 » : 40 »	1190		1120	1185
10 » : 30 » : 60 »	1185		1140	1180
5 » : 70 » : 25 »	1195		1120	1170
5 » : 35 » : 60 »	1205		1070	1175
85 Labrador : 10 Augit : 5 Magnetit	1220 <sup>0</sup>		1020 <sup>0</sup>	1195 <sup>0</sup>
80 » : 10 » : 10 »	1210		1055	1190
75 » : 10 » : 15 »	1205		1015	1185
70 » : 20 » : 10 »	1205		1060	1205
50 » : 35 » : 15 »	1200		955	1205
50 » : 45 » : 5 »	1200		970	1170
45 » : 45 » : 10 »	1195		1000	1160
35 » : 60 » : 5 »	1190		960	1160
30 » : 60 » : 10 »	1185		990	1175

Benutztes Material: Eläolith vom Ilmengebirge (Analyse von Tedeschi  $SiO_2$  43,27,  $Al_2O_3$  36,52,  $Na_2O$  16,73,  $K_2O$  3,25,  $MgO$  Spuren), Anorthit von Pizmeda, Olivin von Almeklovdal bezw. von Ceylon, Labradorit von Kamenoi Brod, Augit von den Monti Rossi, Magnetit von Mulatto.

Ref.: Erich Kaiser.

16. F. Gaub (in Stuttgart-Cannstatt): Die jurassischen Oolithe der schwäbischen Alb (N. Jahrb. f. Min. usw. 1908, 2, 87—96).

Derselbe: Über oolithbildende Ophthalmidien im Dogger der schwäbischen Alb (Centralbl. f. Min. 1908, 584—589).

Die Calcit-Brauneisenoolithe der Schichten  $\gamma$  bis  $\zeta$ , mit allen Übergängen von reinen Calcitoolithen bis zu reinen Brauneisenoolithen, meist mit einem organischen Bruchstück als Kern, zeigen teils grobradiäre Structur, teils ganz regellose granosphärische Structur. Größere Calcitoolithe zeigen radiäre oder concentrische Sprünge als Folgen von Spannungen. Das Brauneisen der Oolithe ist fein concentrisch-schalig struiert. Die Brauneisenoolithe zeigen ca. 8%  $Al_2O_3$ , infolge von nur 3% gebundener Kieselsäure, nur als Hydrat deuthar.  $P_2O_5$ -Gehalt ca. 0,5%. Die Brauneisenoolithe hinterlassen nach der Behandlung mit  $HCl$  ein farbloses, alle Einzelheiten nachahmendes Kieselskelett. Die Entwicklung der Brauneisenzonen, die vielfach nicht als geschlossene Ringe auftreten, ist deutlich abhängig von der Nähe der Sprünge. Die Eisenoolithe sind secundär, aus Calcitoolithen hervorgegangen. Die Braun-



eisenoolithbildung rührt dabei nahezu ausschließlich von dem Pyrit der Oolithlager selbst her, der sehr häufig Calcit- und Brauneisenoolithe umsäumt und besonders in den organischen Kernen der Fossiloolithe angereichert ist. Aus den durch Oxydation des Pyrits entstandenen und von den Sprüngen der Oolithe aufgesaugten Eisensulfatlösungen wurde Brauneisen in erster Linie durch die Wirkung des Calcits, teilweise auch direct gefällt. Durch die gebildete Schwefelsäure wurde teils Kalk zerstört, andererseits wurden die thonigen Zersetzungsproducte der Gesteinsgrundmasse aufgeschlossen. Infolge großer Fortführung von  $\text{CaO}$  tritt hierbei starke Concentration an Eisen ein. Dieser Metathese gegenüber steht metasomatische Bildung von Eisenoolithen in allerdings untergeordnetem Maße durch Einwirkung der Pyrite aus Schichten des Hangenden der Kalkoolithe.

Die Brauneisen- und Calcitoolithe zeigen den einzelnen Zonen angelagert zahlreiche Reste von *Ophthalmidium oolithicum* n. sp., deren Anteilnahme an dem Aufbau die primäre Bildung der Oolithe sicherstellt. Die Organismen sollen hier indirect an der Oolithbildung teilgenommen haben und nicht als zufällige mechanische Einschlüsse der Oolithe zu deuten sein. Die Organismen sollen irgendwelche organischen Reste umkrustet haben. Durch Wellenschlag in einer ausgedehnten, an Organismen reichen Flächen wurden die Gebilde immer bewegt. Um sie herum setzte sich durch Einwirkung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  auf das  $\text{CaSO}_4$  des Meerwassers sich bildendes  $\text{CaCO}_3$  ab. Dies konnte aber nur in den Zwischenräumen zwischen den Organismen erhalten bleiben. Immer wiederholte Umrustungen durch Ophthalmidien und fortwährende Calcitausfüllung der Zwischenräume vergrößerte die Oolithe fortgesetzt. Die Pyritbildung wird zurückgeführt auf die Einwirkung des bei der Zersetzung organischer Reste entstehenden  $\text{H}_2\text{S}$  auf den in überaus reichlicher Menge vom Festland ins Meer transportierten oxydischen Eisenschlamm. Erst viel später setzte dann die Umbildung der Pyrite zu Brauneisen ein.

Die Calcit-Chamositoolithe der Murchisonaeschichten der südwestlichen Alb zeigen das Silicat noch feiner concentrisch-schalig wie das Brauneisen der Brauneisen-Calcitoolithe. Pyrit ist weniger häufig. Trotz Abweichung der Analysen von denen der bekannten Chamosite werden die auch in feinen farblosen bis grün durchsichtigen Aggregaten auftretenden Silicate zum Chamosit gestellt. Die Chamosite sollen ihre Entstehung einer Umwandlung von Brauneisen verdanken.

Die Eisenoolithe der Murchisonaeschichten der nordöstlichen Alb unterscheiden sich wesentlich von den vorstehend beschriebenen. Sie enthalten weder Calcit, noch Pyrit, noch Ophthalmidien. Wenn auch organische Kerne nicht fehlen, so sind doch die Kerne fast ausschließlich Quarzfragmente, Zirkon-, Rutilkryställchen.

Ref.: Erich Kaiser.

**17. A. Nies** (in Mainz) und **V. Goldschmidt** (in Heidelberg): **Über Korund** (N. Jahrb. f. Min. usw. 1908, 2, 97—113).

Untersucht wurden zwei Saphire und zwei Saphirzwillinge von Ceylon und ein Saphirzwillig von Kaschmir. Entgegen Goldschmidt's Index der Krystallformen benutzen die Verff. hier wieder die durch die historische Entwicklung den einzelnen Formen des Korund gegebenen Buchstaben.

Stark und schwachhemiëdrische Formen werden unterschieden danach, ob die beiden zu einer holoëdrischen Form zusammentretenden hemi-



edrischen sehr verschieden nach Häufigkeit, Größe, Beschaffenheit und Rolle im Formensystem sind oder nicht.

Beispiele: Calcit  $\{10\bar{1}1\}$  ist sehr verschieden von  $\{01\bar{1}1\}$ , ersteres ist Spaltungsform und vielleicht die wichtigste Calcitform, letzteres ist selten.  $\{02\bar{2}1\}$  ist häufig, wogegen  $\{20\bar{2}1\}$  nie auftritt. Calcit ist in bezug auf diese Formen stark hemiëdrisch. Quarz ist schwach hemiëdrisch, in bezug auf die Rhomboëder, weil sie sich nur wenig voneinander unterscheiden. Es kann aber auch (Beispiel Phosgenit) bei einer Krystallart eine Form stark, die andere schwach hemiëdrisch sein.

Stark hemiëdrische Krystallarten haben viele und wichtige stark hemiëdrische Formen, sodaß diese meist den Habitus bedingen (Calcit, Fahlerz), während schwach hemiëdrische Krystallarten infolge des Fehlens solcher Form holoëdrischen Habitus haben (Diamant, Phosgenit).

Es lassen sich in bezug auf die Stärke der Hemiëdrie drei Gruppen abgrenzen:

starke Hemiëdrie, bei der die hemiëdrischen Formen herrschen (Calcit, Fahlerz, Kupferkies);

mittlere Hemiëdrie mit hemiëdrischen und holoëdrischen Formen im Gleichgewicht oder mit hemiëdrischen Formen als Begleiter der holoëdrischen (Boracit, Apatit, Korund, Scheelit);

schwache Hemiëdrie, bei der die hemiëdrischen Formen schwach und selten sind (Diamant, Phosgenit).

Starke und schwache Tetartoëdrie ergibt sich in analoger Weise. Stärkere Tetartoëdrie bewirkt die Hemiëdrie, schwächere die Tetartoëdrie.

Zur Unterscheidung der  $\pm$ -Formen der Hemiëdrie schlagen Verff. vor, den  $--$ -Formen einen Punkt zu dem betreffenden Buchstaben zuzusetzen, zur Unterscheidung der rechten und linken Formen den Punkt rechts bzw. links anzubringen und nur in besonderen Fällen (Calcit) besondere Buchstaben zu verwenden.

Für die Composite (vergl. diese Zeitschr. 43, 437) durch Lamellierung nach den beiden Zwillingsgesetzen beim Korund (nach  $\{0001\}$  oder  $\{10\bar{1}1\}$ ) und durch die inducierende Wirkung der Compositbildung (vergl. diese Zeitschr. 42, 596) nach der Basis zeigen die Formen holoëdrischen Habitus und damit die Schwierigkeit, oft die Unmöglichkeit, die  $\pm$ -Formen zu trennen.

An näher untersuchten Krystallen von Saphir von Ceylon fanden sich mehrere neue Formen  $\alpha = 50\{50\bar{5}1\}$  einmal als herrschende Form, sonst untergeordnet, aber mit wichtiger Rolle im Formensystem des Korunds;  $\tau = 21\{21\bar{3}1\}$  als unebene Fläche, durch den Zonenverband erkennbar, gesichert;  $\frac{5}{3}0\{50\bar{5}3\}$  schmal, nur durch Schimmermessung festgestellt, unsicher;  $pp' = \pm 5\{5.5.\bar{1}0.1\}$ ,  $\varphi\varphi' = \pm 44\{41\bar{5}1\}$ . An einem Zwilling von Ceylon fand sich  $\lambda = -82\{8.2.10.1\}$ , nicht sicher  $91\{9.1.\bar{1}0.1\}$ . Ein anderer Zwilling von Ceylon brachte eine Bestätigung der seltenen Form  $\mathfrak{J} = 80\{80\bar{8}1\}$ . Saphir von Kaschmir zeigte wieder die vorher erwähnten Formen  $\alpha$  und  $\mathfrak{J}$ , von denen erstere ihre Entstehung der Induction, d. h. dem Zusammenwirken beider Krystalle verdankt.

[Neuere Zusammenstellung der am Korund beobachteten Formen, ihre Bedeutung und Winkeltabelle von V. Goldschmidt und R. Schröder, Tscherm. min.-petr. Mitt. 1910, 29, 463—488.]

Ref.: Erich Kaiser.

**18. L. Milch** (in Greifswald): **Über den Kaolinit von der National Belle Mine bei Silverton, Colorado** (Centralbl. f. Min. usw. 1908, 1—3).

Neue Untersuchungen an Material der Greifswalder Sammlung bestätigen »in unzweideutiger Weise, daß das optische Verhalten des Kaolinites der Belle Mine den Anforderungen des monoklinen Systems entspricht«. Die Untersuchung war notwendig, weil Reusch (diese Zeitschr. 15, 636) eine andere optische Orientierung angegeben hatte.

Ref.: Erich Kaiser.

**19. K. Zimányi** (in Budapest): **Eisenglanz vom Kakuk-Berge in Ungarn** (Ebenda 3—5).

Fundort am Hargita-Gebirge, dem südlichen Abhang des Kakuk-Berges, an der Grenze der Comitate Csik und Udvarhely.

Formen: {0001}, {11 $\bar{2}$ 0}, {11 $\bar{2}$ 3}, {22 $\bar{4}$ 3}, {10 $\bar{1}$ 1}, {10 $\bar{1}$ 2}, {43 $\bar{7}$ 1}, {01 $\bar{7}$ 8}, {01 $\bar{7}$ 6}, {01 $\bar{4}$ 5}, {01 $\bar{4}$ 2}, {02 $\bar{2}$ 1}, {12 $\bar{5}$ 2}. Für den Eisenglanz ist {43 $\bar{7}$ 1} neu. {0001} und {10 $\bar{1}$ 1} sind an jedem Krystalle ausgebildet; häufig sind {11 $\bar{2}$ 0}, {01 $\bar{4}$ 2}, {22 $\bar{4}$ 3}, gewöhnlich {11 $\bar{2}$ 3}, {01 $\bar{4}$ 5}. Zwillinge häufiger nach {0001}, seltener nach {10 $\bar{1}$ 1}. Auf dickeren Tafeln auf {0001} dicht aneinander gereiht ganz kleine Individuen nach den drei Flächen von {10 $\bar{1}$ 1} in Zwillingsstellung aufgewachsen.

Ref.: Erich Kaiser.

**20. J. Samojloff** (in Moskau, Petrowsko-Rasumowskoje): **Die Pseudomorphosen nach der Spaltbarkeit** (Ebenda 6—8).

Gitterartig verbundene Tafeln von Cerussit von Erzgängen des Nagolny-Gebirges im Donez-Steinkohlengebiete Süd-Rußlands werden zurückgeführt auf Zinkblende, die von Spalten und Rissen nach ihren Spalttrichtungen durchzogen war. Der Cerussit sei auf den Rissen und Spalten der Zinkblende abgesetzt worden. Die gitterartige Form des Cerussits könne damit als Pseudomorphose nach der Spaltbarkeit gelten. Auch Pseudomorphosen von Quarz nach der Spaltbarkeit der Zinkblende sind beobachtet worden, ebenso wie solche von Cerussit nach der Spaltbarkeit des Bleiglanzes, von Brauneisenerz nach der Spaltbarkeit des Ankerits.

Ref.: Erich Kaiser.

**21. O. Mügge** (in Göttingen, früher Königsberg i. Pr.): **Sandstein mit Flußspatcement** (Ebenda 33—34).

In Grandgruben bei Lauth, östlich von Königsberg, wurde ein Geschiebe von grobem hellrötlichen Sandstein gefunden, der unter dem Mikroskop außerhalb rundlicher roter Flecke, in denen Eisenoxyde concretionsartig gehäuft erschienen, einen farblosen isotropen Cement mit niedrigem Brechungsexponenten und Spaltung nach mindestens drei Ebenen zeigte. In den roten Flecken zeigten sich kleine, dunkelziegelrote, opake Kryställchen von ca. 0,3 mm größter Kantenlänge. Isolierter Cement ergab kräftige F- und Ca-Reaction, es lag also Flußspat vor.

Ref.: Erich Kaiser.

**22. E. Sommerfeldt** (in Aachen, früher in Tübingen): **Fluorhaltiger Cement in Sandsteinen** (Ebenda 161—162).

Im Anschluß an die Mitteilung von Mügge (siehe vorstehenden Auszug) wird darauf hingewiesen, daß Verfahren zur Herstellung von künstlichen Sandsteinen mittels fluorhaltiger Cemente angegeben sind.

Ref.: Erich Kaiser.

**23. O. Mügge** (in Göttingen, früher in Königsberg i. Pr.): **Über einige Demonstrationsversuche an Leucit, Kryolith, Perowskit, Gadolinit, Quarz und Quarzglas mit dem Lehmann'schen Erhitzungsmikroskop** (Centralbl. f. Min. usw. 1908, 34—38).

Zum Schutze der Objective bei starker Erhitzung wird eine ca. 1 mm dicke, 15—20 mm breite planparallele Platte von Quarzglas mittels Stativ unter dem Objectiv eingeschaltet. Damit sind die folgenden Versuche, auch mittels Projectionsapparat zu demonstrieren.

**Leucitplättchen** von etwa 0,3 mm Dicke werden, mit kleiner Gebläseflamme erhitzt, bald isotrop, wobei die Doppelbrechung nicht sprungweise abnimmt. Die Spuren der ursprünglich vorhandenen Lamellen verschwinden auch bei starker Rotglut nicht ganz, wohl nur deshalb, weil die ursprünglich vorhandenen Lamellen wegen der eintretenden Verschiebungen von anderen Flächen als der Hauptteil begrenzt werden. Bei Anwendung des Verticalilluminators löst sich die anfänglich einheitliche Fläche nach dem Isotropwerden in ein Streifen- und Netzwerk von Facetten auf. Der Versuch kann mit demselben Plättchen oft wiederholt werden.

**Kryolith.** Kleine Körnchen lassen sich auf dem Platindrahtnetz leicht schmelzen. Auf der anfangs klaren Schmelze entstehen schneesternähnliche isotrope Krystalskelette, die sich in ein trübweißes Aggregat umwandeln. Die aus dem Schmelzfluß entstehende Modification ist regulär.

**Perowskit** von Achmatowsk, Platte nach {001} mit zweierlei Feldern zeigte beim Erhitzen bis zu schwacher Rotglut erhebliche Änderung der Doppelbrechung, ohne daß nach dem Abkühlen eine Änderung des Zwillingsbaues eintrat. Ob bei heller Rotglut Isotropie vorliegt, war nicht zu entscheiden.

**Gadolinit.** Die Entglasung sehr dünn geschliffener Stücke ließ sich sehr gut verfolgen, wobei die Doppelbrechung von den Rändern und von Sprüngen aus nach der Mitte hin immer stärker wird bei gleicher Auslöschungsrichtung. Die Schliffe zeigen schon vor dem Erhitzen sehr schmale doppelbrechende Säume einheitlicher Orientierung entlang von unregelmäßigen Rissen, welche Säume als Reste der ursprünglichen krystallinen Modification anzunehmen sind und nun von allen Teilen der amorphen Masse aus als Keime wirken.

**Quarzplättchen** parallel  $c$  von ca. 0,1 mm Dicke lassen sich meist ohne Zerspringen auf dem Platinnetze in  $\beta$ -Quarz umwandeln, wobei die Schwächung der Doppelbrechung besonders deutlich wird, wenn man mittels Quarzkeils die Interferenzfarbe auf Graublau erster Ordnung reduciert.

Quarzglas enthält zuweilen kleine Splitter von Quarz, ohne Umwandlung in Tridymit, um die herum das Quarzglas sehr lebhafte Interferenzfarben zeigt. Durch Pressung gelang es, diese Spannung in den in der Druckrichtung um die Quarzsplitter gelegenen Quadranten aufzuheben. Die Doppelbrechung verschwindet gleichzeitig in allen Quadranten bei Erhitzen der Platte mittels eines kräftigen Gebläseflämmchens.

Ref.: Erich Kaiser.

**24. R. Nacken** (in Leipzig, früher in Göttingen bzw. Berlin): **Über die umkehrbare Umwandlung des Kryoliths** (Ebenda 38—40).

**F. Cornu** († in Leoben): **Bemerkung** (Ebenda 546—547).

Ein ungefähr parallel der Prismenfläche orientierter Schliff, der von einer Schar von Zwillingslamellen durchzogen war, änderte bei Wärmezufuhr zunächst



nur seine Interferenzfarben. Zwischen  $550^{\circ}$ — $570^{\circ}$  ging die doppelbrechende Modification in eine einfachbrechende über. Bei Abkühlung erfolgte der umgekehrte Vorgang bei  $560^{\circ}$ — $550^{\circ}$ .

Die aus Kryolith hergestellte Schmelze enthält, wegen Sublimation von  $AlF_3$ , mehr  $NaF$  als der Formel entspricht. Die Erstarrung einer derartigen Mischung beginnt bei  $995^{\circ}$  und ist erst beendet bei ca.  $880^{\circ}$ . Die Beobachtung des Umwandlungsvorganges lehrt, daß die kristallisierte Phase aus Mischkrystallen bestehen muß, denn die Umwandlung beginnt bei  $564^{\circ}$  und ist erst beendet bei  $553^{\circ}$ .

Aus den Beobachtungen folgt, daß die umkehrbare Zustandsänderung des Kryoliths bei ca.  $570^{\circ}$  erfolgt, wobei die monokline Modification in die reguläre übergeht. Im regulären Zustande vermag Kryolith sich mit Natriumfluorid zu mischen, im monoklinen dagegen nicht.

Cornu bemerkt dazu, daß die reguläre Modification höchstwahrscheinlich isomorph ist mit dem Kryolithionit  $Li_3Na_3Al_2F_{12}$  von Ussing (diese Zeitschr. 43, 88), der in großen, von {110}-Flächen begrenzten Krystallen im Kryolith von Ivigtût auftritt.

Ref.: Erich Kaiser.

**25. R. Brauns (in Bonn): Graphit und Molybdänglanz in Einschlüssen niederrheinischer Basalte** (Centralbl. f. Min. usw. 1908, 97—104).

Einschlüsse aus dem Basalt vom Finkenberg bei Bonn enthalten Molybdänglanz, der früher als Graphit gedeutet war. (Nachweis durch Flammenfärbung, Heparreaction der Sodaperle, spezifisches Gewicht). Er tritt auf in Quarzfeldspataggregaten, zum Teil in ringsum begrenzten sechseckigen Täfelchen, auch nur in derbem Quarz eingebettet, in feinen Schuppen in derbem Magnetkies, auch in Olivin-Enstatitaggregaten selten und in winzigen Schüppchen.

Andere Einschlüsse vom Finkenberg bei Bonn führen Graphit als feine Schuppen in einem Sillimaniteinschluß und reichlich in einem Augitaggregat.

Ein Einschluß vom Ölberg im Siebengebirge führt Graphit in kleinen Blättchen oder größeren schuppigen Aggregaten zusammen mit Sillimanit und violettem Spinell, der besonders um Sillimanit gehäuft ist. Schwärme von Graphitblättchen treten um Magnetkieskörnchen herum auf. Graphit tritt andererseits auch in einem großen Magnetkies desselben Fundortes auf.

Ein zweiter Einschluß vom Ölberg im Siebengebirge führt Molybdänglanz in vorwiegend Orthoklas mit Sillimanit, Saphir, Spinell und Magnetkies.

Schuppiger Molybdänglanz wurde in Saphir, winzige Schüppchen von Graphit in einem Quarzfeldspataggregat vom Großen Weilberg beobachtet.

Graphit zeigte sich in einem körnigen Quarzaggregate vom Minderberg bei Linz in vielen Blättchen.

Ref.: Erich Kaiser.

**26. O. Mügge (in Göttingen): Bemerkungen und Versuche zu Tschermak's Methode der Darstellung von Kieselsäuren durch Zersetzung der natürlichen Silicate** (Ebenda 129—134).

G. Tschermak (in Wien): Über die Darstellung der Kieselsäuren (Ebenda 225—230).

O. Mügge: Zur Tschermak'schen Methode der Darstellung der Kieselsäuren (Ebenda 325—326).



Mügge erhebt Einwände gegen die Tschermak'sche Methode (vergl. Tschermak, diese Zeitschr. 41, 508; 44, 109; 45, 598; S. F. Hillebrand, diese Zeitschr. 45, 604; Foggy, diese Zeitschr. 45, 604; Himmelbauer, diese Zeitschr. 45, 605), indem er es für zweifelhaft erklärt, ob man nach den bisher vorliegenden Bestimmungen des Wassergehaltes eine Entscheidung zwischen den zahlreichen möglichen Kieselsäuren herbeiführen kann.

Er untersucht die Frage, ob die Knickpunkte der Trocknungscurve — ihre Existenz voraussetzend — sich mit einer Genauigkeit von 1% bestimmen lassen und ob sich die Lage dieser Knickpunkte nicht stetig mit der Trocknungstemperatur ändere. Zur Untersuchung wurde benutzt Natrolith (Krystalle von Brevik), für dessen Gel Tschermak 38,34%  $H_2O$  fand und daraus auf  $H_2SiO_3$  schloß. Aus Versuchen bei verschiedenen Trocknungstemperaturen  $t$  ergaben sich nun folgende Werte für den Wassergehalt

$t = 9^{\circ}$	$H_2O = 33,5—46\%$
18,5 <sup>0</sup>	37,9 (37—40)
32,5	35,4 (bis 34,9)
33,3	20,0 (ca.).

Mügge fragt, bei welcher Temperatur der Knickpunkt der Tschermak'schen Entwässerungscurve festgestellt werden müsse.

Tschermak stellt in seiner Erwiderung zunächst fest, daß er immer von der Annahme ausgegangen sei, daß bei der Zersetzung jedes Silicates durch Salzsäure bei gewöhnlicher, unter Umständen auch etwas erhöhter Temperatur, jene Kieselsäure gebildet wird, als deren Silicat dieses Salz zu betrachten ist. Diese Annahme müsse fallen, sobald sich wirkliche Widersprüche herausstellten, was aber bis jetzt nicht der Fall sei.

Bedingungen eines reinen Versuches sind: 1. Sicherheit bezüglich des Ausgangsmateriales. 2. Reinheit der zu prüfenden Kieselsäuren. 3. Zweckmäßige Begrenzung der Gewichtsmengen. 4. Zweckmäßige Zeitintervalle. 5. Geeignete Verdampfungsgeschwindigkeit. 6. Berücksichtigung der Temperatur. 7. Beobachtung der Erscheinungen beim Trocknen. 8. Wiederholung der Versuche.

Gegen die Mügge'schen Versuche wendet Tschermak ein, daß sie mit zu großen Gewichtsmengen ausgeführt seien, was aber Mügge später als irrtümlich bezeichnet. Die Versuche bei höheren Temperaturen sind nach Tschermak deshalb ungeeignet, weil die Gefahr besteht, daß sich dabei die ausgeschiedene Kieselsäure zum Teil in wasserstoffärmere Verbindungen verwandelt, was Mügge zugibt.

Für die Berechnung der Formel der erhaltenen Säure aus dem Wassergehalt betont Tschermak, daß die Berechnung immer erfolgen muß unter Benutzung der empirischen Formel des zersetzten Silicates.

Ref.: Erich Kaiser.

**27. F. Tućan (in Zagreb, Kroatien): Mikrochemische Reactionen des Gypses und des Anhydrites** (Centralbl. f. Min. usw. 1908, 134—136).

Entgegen den Angaben von Berg (Ausz. diese Zeitschr. 47, 408) sollen sich aus einer wässerigen Lösung von Gyps oder Anhydrit Sphärokrystalle, aus angesäuerter Lösung Einzelkrystalle oder etwas seltener nadelförmige, zu Strahlenbüscheln vereinigte Anhydritkryställchen bilden.

Ref.: Erich Kaiser.

**28. K. Andrée** (in Marburg i. H., früher in Clausthal): **Schwerspat mit Lamellen vom Rosenhof bei Clausthal** (Centralbl. f. Min. usw. 1908, 230—233. — Zeitschr. f. prakt. Geol. 1908, 16, 280—283).

Auf der Fläche der vollkommenen Spaltbarkeit {001} zeigen sich in Richtung der längeren Diagonale des Spaltungsprismas {110} sehr dicht liegende Lamellen, die dem Schwerspat das Aussehen eines schön zwillingsgestreiften Plagioklases verleihen. Die Lamellen laufen einem steilen Makrodoma parallel, zeigen mikroskopisch undulöse Auslöschung und dabei Querteilung durch Risse, die wieder von Schwerspat mit ausgezeichneter Kataklasstructur ausgeheilt sind. Die Spaltbarkeit nach {110} ist in Schnitten nach {001} durch perlschnurartig angeordnete Libellen gekennzeichnet, deren Ausfüllung nicht aus Kohlensäure besteht.

Gyps desselben Rosenhöfer Gangzuges enthält makroskopische Flüssigkeits-einschlüsse.

Die Bildung der Lamellen im Schwerspat wird auf durch gebirgsbildende, tektonische Vorgänge hervorgerufene Kräfte zurückgeführt.

Ref.: Erich Kaiser.

**29. H. Leitmeier** (in Graz): **Calcitkrystalle in einem marmorisierten Kalkeinschlusse des Basaltes von Weitendorf in Steiermark** (Centralbl. f. Min. usw. 1908, 257—260).

Gefrittete und umkrystallisierte Kalksteineinschlüsse zeigen an den Berührungsstellen zwischen Einschluß und Basalt kleine Nester blendend weißen Marmors. Der krystalline Kalk ist von dunkelbraunen, erzigen Massen (Titaneisen) und von braungrünen büschelförmigen mit deutlicher Sphärostructur durchsetzt, die als Thuringit gedeutet werden, und enthält feine Partien von Quarz. Um die Calcitkrystalle herum liegen Partien nicht völlig auskrystallisierten Kalkes. Zwischen Basalt und Einschluß fehlt jede Schmelzzone.

Ref.: Erich Kaiser.

**30. K. A. Redlich** (in Leoben): **Notizen über einige Mineralvorkommen der Ostalpen** (Ebenda 280—283).

1. Gediegenes Quecksilber am steierischen Erzberge tritt in Siderit auf und wird als primär gedeutet.

2. Realgar, Auringit und Vivianit aus der Stanz im Mürztal erschienen als krystallinische Anflüge in Erzproben von Eisenoockerschürfen.

3. Jamesonit aus dem Kiesbergbau Walchen bei Öblarn (Ennstal) füllt einen kleinen Hohlraum in »haariger Form« im Pyrit aus.

4. Antimonit in dem Magnesit des Eichbergkogels am Semmering als primärer Bestandteil mit Umwandlung in Antimonocker.

5. Antimonit und Zinnober von Maltern und Hochneukirchen (Niederösterreich) (vergl. diese Zeitschr. 29, 193).

6. Talk, Tremolit, Fuchsit, Serpentin, Graphit aus dem Lesachtal im Lungau (Salzburg).

Ref.: Erich Kaiser.

## XXVII. Indium und Thallium in krystallographischer Beziehung. Eine Untersuchung über Isomorphismus.

Von

R. C. Wallace in Winnipeg, Canada.

(Mit 15 Textfiguren.)

### Einleitung.

Isomorphe Beziehungen zwischen Salzen des Indiums und Thalliums sind, ausgenommen bei Doppelsulfaten<sup>1)</sup>, noch nicht untersucht worden. Die krystallographischen Angaben von Indiumsalzen sind in der Tat bemerkenswerter Weise spärlich. Thiel und Koelsch<sup>2)</sup> beschrieben ein Indiumoxyd — vermutlich  $In_2O_3$  —, das in Oktaëdern krystallisiert und wie  $Fe_3O_4$  spinellähnliche Krystalle bildet. Die Verbindung  $InF_3 \cdot 3H_2O$  krystallisiert nach Thiel<sup>3)</sup> in vierseitigen, wahrscheinlich rhombischen Prismen. Krystallographisch wurde keine ähnliche Verbindung eines anderen dreiwertigen Metalles untersucht und keine Verbindung von der Form  $MF_3 \cdot 3H_2O$ , wobei  $M = Al, Tl, Ga$ , ist bis jetzt isoliert worden. Wyrouboff<sup>4)</sup> untersuchte einige interessante Fälle der Isomorphie von Silicowolframaten der dreiwertigen Metalle, Indium mit eingeschlossen. Groth<sup>5)</sup> interpretiert in der Reihe der Salze  $R_4(W_{12}SiO_{40})_3 \cdot 60H_2O$ , wobei  $R = Al, Fe, Cr, Ga, Bi$ , die von Wyrouboff gelieferten Resultate, welche Isomorphismus für die Salze des  $Al, Fe, Cr, Ga$  andeuten, sowie Ähnlichkeit des Axenwinkels, obgleich beim Wismuthsalz und der Verbindung  $In_4(W_{12}SiO_{40})_3 \cdot 63H_2O$  die Axenverhältnisse bedeutend differieren. Isomorph ist ohne Zweifel die Reihe

1) Proc. Roy. Soc. Edinb. 1902, 24, 8.

2) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1910, 66, 280.

3) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1904, 40, 280.

4) Bull. Soc. fr. min. 1896, 19, 262; 1905, 28, 237. Ausz. diese Zeitschr. 29, 663 und 43, 527.

5) Chem. Kryst. II, 624.

$R_4(W_{12}SiO_{40})_3 \cdot 87H_2O$ , bei der  $R = Al, Cr, Ga$ . In Oktaëdern krystallisieren die Glieder der beiden Reihen  $R_4(Mo_{12}SiO_{40})_3 \cdot 93H_2O$ , wobei  $R = Al, Cr, Fe$  und  $R_4(W_{12}SiO_{40})_3 \cdot 93H_2O$ , wobei  $R = Al, Cr, Fe, Ga, In$ . Neuerdings wurde die Isomorphie des Salzes  $K_3InCl_6 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$ , das Meyer<sup>1)</sup> zuerst darstellte und Fock<sup>2)</sup> wieder untersuchte, mit  $K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$  und mit  $(NH_4)_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$  erkannt; Fock erhielt Mischkrystalle von  $K_3InCl_6 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$  und  $K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ , deren krystallographische Constanten sehr jenen der Componenten glichen. Pratt<sup>3)</sup> fand die Isomorphie von  $K_3TlBr_6 \cdot H_2O$  mit obigen drei Salzen, sodaß hier der ungewöhnliche Fall vorliegt, daß Salze vom selben chemischen Typus, jedoch mit verschiedener Zahl von Krystallwassermolekülen, isomorph sind. Diesbezüglich bemerkt Groth<sup>4)</sup>: »Die Klarstellung dieser eigentümlichen Verhältnisse kann natürlich nur durch eine erneute vollständige und systematische Untersuchung dieser und aller analoger Verbindungen gewonnen werden«.

Nach den bisherigen krystallographischen Bestimmungen der Indiumsalze erscheinen die isomorphen Beziehungen zwischen Indium und den zahlreichen dreiwertigen Metallen, *Fe, Cr, Al, Ga* und *Tl* mit eingeschlossen, noch sehr unsicher und deuten auf nicht besonders enge Verwandtschaft innerhalb der Untergruppe *Ga, In* und *Tl* hin. Es erschien daher wünschenswert, den krystallographischen Charakter entsprechender Salze des Indiums und Thalliums im Besonderen zu vergleichen, besonders darum, weil die Untersuchung über die Doppelsulfate dazu führte, keine isomorphe Beziehung zwischen Indium- und Thalliumverbindungen hervortreten zu lassen. Da die complexen Alkalihalide die besten Resultate versprochen und da die Untersuchung dieser Salze zu gleicher Zeit zur Aufklärung des ungewöhnlichen Falles der oben erwähnten Isomorphie führte, wurde die Untersuchung auf die Chloride und Bromide des Indiums und Thalliums mit *K, NH<sub>4</sub>, Rb, Cs* und *Tl* beschränkt.

In dieser ziemlich merkwürdigen Gruppe schienen, wie bereits erwähnt, die Untersuchungen von Rammelsberg<sup>5)</sup> und Fock (l. c.) über  $K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ , von Meyer und Groth (l. c.) und von Fock (l. c.) über  $K_3InCl_6 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$ , von Rammelsberg<sup>5)</sup> über  $(NH_4)_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$  und von Pratt (l. c.) über  $Rb_3TlBr_6 \cdot H_2O$  Isomorphie anzudeuten. Auch fand Pratt, daß die Salze  $Rb_2TlCl_5 \cdot H_2O$  und  $Cs_2TlCl_5 \cdot H_2O$  isomorph und in die rhombisch-pyramidale Klasse zu stellen sind. Meyer<sup>6)</sup> stellte ein Indiumsalz dar, dessen

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1869, **150**, 449 (Mess. v. Groth).

2) Diese Zeitschr. 1882, **6**, 471.

3) Amer. Journ. Sc. 1895, (3) **49**, 398. Ausz. diese Zeitschr. **28**, 346.

4) Chem. Kryst. I, 418.

5) Poggendorffs Ann. d. Phys. 1873, **146**, 598.

6) l. c. 437.



Analyse mit der Formel  $(\text{NH}_4)_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  übereinstimmt, welches jedoch nicht kristallographisch untersucht wurde.

Es schien also, daß die bisherigen Untersuchungen die Möglichkeit andeuteten, zwei ziemlich lange isomorphe Reihen zu erhalten vom Typus  $\text{R}_3\text{MX}_6 \cdot ?\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{R}_2\text{XM}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , worin  $\text{R} = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$  und vielleicht  $\text{Tl}$ ,  $\text{M} = \text{Tl}, \text{In}$  und  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ . In dieser Beziehung könnte sich noch eine andere Reihe vom Typus  $\text{RMX}_4 \cdot ?\text{H}_2\text{O}$  interessant erweisen, zumal wenn  $\text{X} = \text{Br}$  oder  $\text{I}$ . Die Salze  $\text{KTlBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_4\text{TlBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  erhielt Nickles<sup>1)</sup>, der sie für rhombisch hielt. Freilich gab er keine kristallographischen Details an. Demgegenüber fand Pratt (l. c.), daß die Salze  $\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CsTlBr}_4$  kubisch kristallisieren.

Zur vorliegenden Untersuchung schien es nötig, nochmals die Constanten auch solcher Glieder isomorpher Reihen zu bestimmen, die bereits untersucht worden sind. Denn eine große Zahl der veröffentlichten Angaben waren zu unbestimmt in ihren Einzelheiten, um von ihnen bei einer Untersuchung über Isomorphismus Gebrauch zu machen. Ferner mußten die Verbindungen vom Typus  $\text{R}_3\text{MX}_6 \cdot ?\text{H}_2\text{O}$  besonders wegen ihres Krystallwassergehaltes analysiert werden. Wenn die für die Salze gegebenen Formeln richtig wären, so würde das Krystallwasser als feste Lösung im Krystall erscheinen und die Krystallstruktur nicht entscheidend beeinflussen.

### a. Trennungs- und Analysenmethode.

Die Krystalle wurden gewöhnlich nach folgender Methode hergestellt: Thallium- und Indiumoxyd wurden in etwas mehr als der erforderlichen Menge  $\text{HCl}$  oder  $\text{HBr}$  aufgelöst und die Alkalien in Mengen zugefügt, wie die Formel es verlangt. Durch Verdunsten wurde das Salz zur Krystallisation gebracht. Dies geschah entweder bei Zimmertemperatur oder durch allmähliche Abkühlung in einem Krystallisationsapparat. Da das gewünschte Salz bei der Krystallisation mit einer Lösung im Gleichgewicht sein konnte, die in ihrer Zusammensetzung von der des Bodenkörpers bedeutend verschieden war, mußte die Concentration der Lösung so lange geändert werden, bis das gewünschte Salz auskrystallisierte. Bei der Auflösung von Thalliumoxydul in Halogenwasserstoffsäure bildet sich aus Thalloionen unlösliches Thalliummonochlorid; infolgedessen begegnete ich hier den Schwierigkeiten, welche die Untersuchungen von Thallsulfaten darbieten wegen der immerwährenden Reduction der Thalli- zu Thalloionen. Praktisch kann kein Thalloion in Lösung bleiben, so lange ein Überschuß an Säure vorhanden ist. Daher wird die Hydrolyse durch überschüssige Säure verhindert; die Lösungen von Indiumsalzen konnten nur durch starkes Ansäuern während der Krystallisation frei von Hydroxyden gehalten werden.

1) Compt. rend. 4864, 58, 537.

Die Analyse der Krystalle wurde wie folgt ausgeführt. Das Salz wurde sorgfältig zerrieben und getrocknet, dann allmählich in einem Trockenofen erhitzt. Bei aller Vorsicht wurde, um Überhitzen und darauffolgende Verwitterung zu vermeiden, von Zeit zu Zeit gewogen. Das Krystallwasser wurde bestimmt, nachdem das Gewicht constant blieb. Das Salz wurde in Wasser gelöst und das Thallium- oder Indiumoxyd durch Ammoniak gefällt. Meyer<sup>1)</sup> fand, daß mit Silbernitrat nur  $\frac{2}{3}$  des Chlors vom Thalliumtrichlorid in stark salpetersaurer Lösung niederfallen, eine Tatsache, die auf die Bildung eines complexen Ions hindeutet. Darum muß Thallium oder Indium aus der Lösung entfernt werden, ehe die Halogene bestimmt werden können. Indium wurde als  $In_2O_3$  bestimmt, wobei vorsichtig eine Sublimation der Hydroxyde verhindert wurde. Thiel und Koelsch<sup>2)</sup> untersuchten diese Bestimmungsmethode des Indiums und fanden bei einer Temperatur von 850° C. keinen Gewichtsverlust durch Sublimation. Dagegen war die Sublimation bei 1000° C. bedeutend.  $In(OH)_3$  verwandelt sich bei 850° bereits in  $In_2O_3$ , wofern nicht die Lösung einen großen Überschuß von  $(NH_4)NO_3$  enthielt. Wenn jedoch  $(NH_4)NO_3$  im Überschuß in der Lösung war, dann bleibt etwas NO vom Oxyd absorbiert bei 850° zurück. So war der zur Fällung des Hydroxyds verwendete Betrag an Ammoniak das wirkliche Minimum, das hinreichend war, eine vollständige Fällung zu verbürgen, denn Indiumhydroxyd geht bei Anwesenheit von viel Ammoniak in ziemlich bedeutender Menge in colloidalen Zustand über. Wegen der NO-Absorption durch  $In_2O_3$  konnte mit geringer Wahrscheinlichkeit ein Fehler entstehen; jedoch wurde das Hydroxyd auf 900° erhitzt, um zurückgehaltenes Gas sicher zu entfernen. Eine Sublimation konnte bei dieser Temperatur nicht nachgewiesen werden.

Zur Bestimmung des Thalliums wurde das gefällte Thalliumhydroxyd wieder in Schwefelsäure gelöst und zu Thalliumhydroxydul reduziert durch Einleiten von Schwefeldioxyd in die Lösung des Hydroxyds. Diese wurde dann zur Trockne verdampft, um die letzte Spur des Schwefeldioxydes zu entfernen. Die Bestimmung des Thalliums geschah nach der Brommethode<sup>3)</sup>. Da Schwefeldioxyd in der Lösung das Bromat reducieren und zu einem zu hohen Betrag für Thallium führen würde, so war zuerst die vollständige Entfernung dieses Gases von wesentlicher Bedeutung. Obgleich die Brommethode einige ziemlich schwierige Prozesse erforderte, war sie im Ganzen zuverlässiger als die Wasserstoffsuperoxydmethode<sup>4)</sup>, da bei derselben etwas Thalliumhydroxydul in Rechnung kam, das durch Reduction während der Fällung des Hydroxydes entstand.

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1900, 24, 321.

2) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1910, 66, 280.

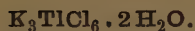
3) Marshall, Journ. Soc. Chem. Ind. 1900, 19, II.

4) Marshall und Wallace, St. Andrews Un. Publ. Anniversary Celebration 1911.

Das Filtrat der Hydroxyde wurde mit Salpetersäure angesäuert, das Halogen gefällt und als Silberhalogenid bestimmt. Die Bestimmung des Broms geschah mit überschüssigem Silbernitrat und Kochen. Nachdem das überschüssige Reagens entfernt und mit Schwefelsäure bis zur Trockne eingedampft war, bestimmte ich das Alkalimetall als Sulfat.

## b. Einzelangaben über die verschiedenen Salze.

### 1. Die Reihe $R_3MX_6 \cdot 2H_2O$ .



Dieses Salz krystallisiert in zwei verschiedenen Formen gleich gut. Eine derselben hat Fock<sup>4)</sup> bereits beschrieben. Die Krystalle sind entweder nach der  $c$ -Axe (Fig. 1) verlängert, die Flächen des Prismas  $\{110\}$  gut

Fig. 1.

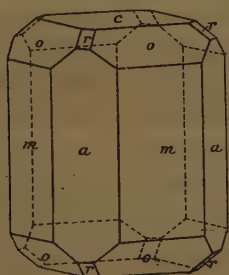
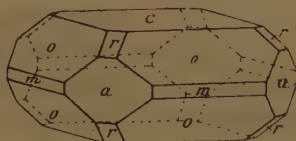


Fig. 2.



entwickelt, oder im anderen Fall, den Fock nicht beobachtete (Fig. 2), tafelförmig nach  $\{001\}$  und die Flächen von  $\{110\}$  auf sehr schmale Streifen reducirt.  $\{101\}$  ist in beiden Fällen klein, jedoch bei allen untersuchten Krystallen vorhanden.  $\{111\}$  ist gut entwickelt und gibt besonders gute Reflexe. Die Krystalle gehören der ditetragonal-bipyramidalen Klasse an.

Axenverhältnis:  $a:c = 1:0,7944$ .

Winkel:	Zahl der Mess.:	Grenzen:	Mittel:	Berechn.:	Diff.:	Fock:	Rammels- berg:
$(001):(111)$	56	$48^\circ 9' - 48^\circ 27'$	$*48^\circ 19'$	—	—	$48^\circ 13'$	$48^\circ 30'$
$(001):(101)$	18	$38 45 - 38 36$	$38 27$	$38^\circ 27'$	$0'$	—	—
$(111):(1\bar{1}1)$	48	$63 29 - 63 54$	$63 42$	$63 45$	$3$	$63 38$	—

Vorhandene Formen:  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $o\{111\}$ .

Spec. Gewicht = 2,859 bei  $20^\circ C$ .

Spaltbarkeit undeutlich parallel  $\{100\}$ . Doppelbrechung sehr schwach. Die Brechungsindices dieses und anderer Thalliumsalze sind so hoch, daß man keine geeignete Flüssigkeit mit hinreichend starkem Brechungsvermögen finden kann, die zur Messung der Doppelbrechung nach der Methode

4) Diese Zeitschr. 1882, 6, 171.

der totalen Reflexion geeignet wäre. Darum konnte kein Brechungsindex bestimmt werden.

Die Resultate der Krystallwasserbestimmungen sind:

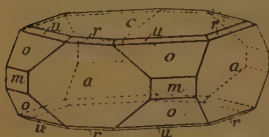
	Mittel der Analysen:	$K_3TiCl_6 \cdot 2H_2O$	$K_3TiCl_6 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$
$H_2O$	6,43 %	6,31 %	4,82 %

Dieses Salz krystallisiert ohne Zweifel mit zwei Molekülen Krystallwasser.



Dieses Salz krystallisiert tafelförmig nach {001} (Fig. 3). Die großen, gut ausgebildeten Krystalle zeigten nie Neigung zu prismatischer Ausbildung nach der  $c$ -Axe. Die Flächen von {100} sind gut entwickelt, während diejenigen von {110} klein sind. {111} war immer vorhanden und {113} trat mit kleinen Flächen auf, die ganz gute Reflexe gaben. Eine schwache Andeutung beobachtete ich auch von {103}, jedoch waren die Reflexe nicht scharf genug, um verlässige Messung zu geben. Die besten Reflexe gaben die Flächen von {111}.

Fig. 3.



Rammelsberg<sup>1)</sup> erwähnt die Formen {100}, {110}, {101}, {111}, {001}, aber er fand augenscheinlich keine Andeutung von {113} oder {103}. Das Salz krystallisiert ditetragonal-bipyramidal.

Axenverhältnis:  $a : c = 1 : 0,8097$ .

Winkel:	Zahl der Mess.:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:	Diff.:	Rammelsberg:
(001) : (111)	43	48° 37' — 49° 3'	*48° 52'	—	—	48° 22'
(001) : (101)	17	38 44 — 39 11	39 6	39° 0'	6'	38 40
(111) : (111)	34	64 12 — 64 33	64 22	64 22	0	64 2
(001) : (113)	5	20 29 — 21 29	21 9	20 54	15	—

Vorhandene Formen:  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $u\{113\}$ , mit Andeutung von {103}.

Spaltbarkeit sehr unvollkommen parallel {100}.

Spec. Gewicht = 2,389 bei 20° C.

Diese kristallographischen Werte unterscheiden sich ziemlich stark von denen, welche Rammelsberg angibt. Letzterer gab keine Details über seine Messungen an, die etwa vor 30 Jahren gemacht worden sind und infolgedessen auf jeden Fall jetzt revidiert werden müssen.

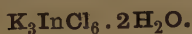
Die Bestimmungen des Krystallwassers führten zu folgenden Resultaten:

	Mittel:	$(NH_4)_3TiCl_6 \cdot 2H_2O$	$(NH_4)_3TiCl_6 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$
$H_2O$	7,15 %	7,11 %	5,43 %

<sup>1)</sup> Poggendorffs Ann. d. Phys. 1872, 146, 598.



Große Vorsicht mußte beim Erhitzen dieses Salzes geübt werden. Über 450° C. fand Dissociation statt, was sich durch beständige Gewichtsabnahme kundgab. Das Erhitzen wurde bei einer Temperatur wenig unter 450° C. bis zur praktischen Gewichtsconstanz fortgesetzt. So wurde mutmaßlich das ganze Krystallwasser frei gemacht. Das Ammoniumsalz krystallisiert gleich dem Kaliumsalz mit zwei Molekülen Wasser.



Meyer<sup>1)</sup> erhielt dieses Salz, Groth untersuchte es krystallographisch. Fock<sup>2)</sup> untersuchte das Salz wieder und Meyer und Fock gaben dem Salz die Formel  $K_3InCl_6 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$ .

Das Salz ist in Wasser sehr löslich und bildet kleine, schwach gelbliche Krystalle. Aus Lösungen, die  $KCl$  und  $InCl_3$  im Verhältnis 3 : 4 enthalten, wurde  $KCl$  gefällt durch Verdampfen im Trockenschrank, bis nur sehr wenig Lösung übrigblieb. Die Fällung des complexen Salzes fand dann statt in einer Lösung, in der die Concentration des Indiumions sehr groß war. Die Krystalle waren entweder tafelförmig nach  $\{001\}$  (Fig. 4), oder nach der  $c$ -Axe verlängert und zeigten große Flächen von  $\{111\}$ . Nur einer von allen untersuchten Krystallen zeigte die Form  $\{101\}$ , die überdies sehr schlecht entwickelt war. Die Flächen von  $\{100\}$  waren besser ausgebildet als diejenigen von  $\{110\}$ ; sie zeigten sehr gute Reflexe. Die Krystalle besitzen die Symmetrie der ditetragonal-bipyramidalen Klasse.

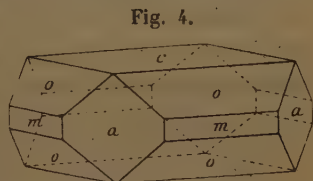


Fig. 4.

Axenverhältnis:  $a : c = 1 : 0,8173$ .

Winkel:	Zahl der Mess.:	Grenzen:	Mittel:	Berechn.:	Diff.:	Fock:	Groth:
$(001) : (111)$	47	$48^\circ 55' - 49^\circ 25'$	$49^\circ 8'$	—	—	$49^\circ 11'$	$49^\circ 13'$
$(111) : (1\bar{1}1)$	46	$64^\circ 15' - 64^\circ 52'$	$64^\circ 40'$	$64^\circ 40' 0'$	0	$64^\circ 47'$	—
$(001) : (101)$	4	—	$39^\circ 15'$	$39^\circ 15' 0'$	0	—	—

Vorhandene Formen:  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{111\}$ ;  $\{101\}$  an einem Krystall.

Spec. Gewicht = 2,483 bei 20° C.

Die Analysen ergaben die folgenden Resultate:

	$H_2O$	$K$	$In$	$Cl$
	6,87%	25,00%	23,26%	43,92%
Theoretisch für $K_3InCl_6 \cdot 2H_2O$	7,50	24,40	23,87	44,24
„ „ $K_3InCl_6 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$	5,74	24,86	24,04	45,25

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1869, 150, 449.

2) Diese Zeitschr. 1882, 6, 474.

Mit Ausnahme des Wertes für Kalium, der notwendigerweise der Analysenmethode zufolge weniger zuverlässig ist als die anderen Werte, sprechen die gefundenen Werte entschieden zugunsten der Formel  $K_3InCl_6 \cdot 2H_2O$ .

Da bei Temperaturen zwischen  $150^\circ$  und  $200^\circ$  C. eine Dissociation nicht möglich ist, so würden für das Salz  $K_3InCl_6 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$  die für das Krystallwasser erhaltenen Werte wider alle Regel hoch sein. Fock prüfte besonders die Richtigkeit der Formel  $K_3TiCl_6 \cdot 2H_2O$ , während er für das Indiumsalz folgende Analyse erhielt:

	$H_2O$	Cl	In
	5,52	45,25	23,23
Theoretisch:	5,74	45,25	24,04

Das Salz ist wahrscheinlich nicht genügend erhitzt worden, um die letzten Spuren des Krystallwassers zu vertreiben, das bei einer bedeutend über  $150^\circ$  liegenden Temperatur entweicht. Auf alle Fälle scheint der entscheidende Beweis geliefert zu sein, daß das Salz  $2H_2O$  enthält, also der Formel nach mit den zwei bereits beschriebenen Salzen übereinstimmt, mit welchen es isomorph ist.

#### $Rb_3TiBr_6 \cdot 2H_2O$ .

Zuerst treten bei der Krystallisation in einer Lösung, die  $RbBr$  und  $TiBr_3$  im Verhältnis enthält, wie obige Formel angibt, kubische Krystalle von der Zusammensetzung  $RbTiBr_4 \cdot H_2O$  auf. Bei weiterer Krystallausscheidung werden diese ersetzt durch tetragonale Krystalle

Fig. 5.



von der Zusammensetzung  $Rb_3TiBr_6 \cdot 2H_2O$ . Dieses Salz bildet honiggelbe, nach  $\{001\}$  entwickelte Krystalle, die aber nicht so ausgesprochen tafelförmig wie die Krystalle des Salzes  $(NH_4)_3TiCl_6 \cdot 2H_2O$  sind (Fig. 5). Die Flächen von  $\{111\}$  und  $\{101\}$  sind gut entwickelt und  $\{110\}$  tritt mit ziemlich breiten

Flächen auf. Die Reflexe sind sehr gut.

Pratt<sup>1)</sup> beschrieb dieses Salz als tetragonal, jedoch nur mit einem Molekül Krystallwasser; die Resultate seiner Untersuchung folgen: Ich habe die Krystalle in die ditetragonal-bipyramidale Klasse gestellt.

Axenverhältnis:  $a:c = 1:0,8038$ .

Winkel:	Zahl der Mess.:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:	Diff.:	Pratt:
$(111):(101)$	44	$31^\circ 57' - 32^\circ 15'$	$32^\circ 4'$	—	—	$32^\circ 8\frac{1}{2}'$
$(101):(001)$	42	$38^\circ 46' - 38^\circ 56'$	$38^\circ 53'$	$38^\circ 48'$	$5'$	$38^\circ 54\frac{1}{2}'$

1) Am. Journ. Sc. 1895, 40, 398. Ausz. diese Zeitschr. 28, 316.

Winkel:	Zahl der Mess.:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:	Diff.:	Pratt:
(001):(111)	10	48° 44'—48° 48'	48° 46'	48° 40'	6'	48° 53'
(110):(101)	28	63 26—63 47	63 40	63 40	0	—
(111):(011)	6	79 20—79 54	79 36	79 30	6	—

Vorhandene Formen: {100}, {110}, {001}, {101}, {111}.

Spec. Gewicht = 4,077 bei 20° C.

Resultat der Analysen:

	Rb	Tl	Br	H <sub>2</sub> O
	25,69%	20,46%	48,85%	3,60%
Theoretisch für $Rb_3TlBr_6 \cdot 2H_2O$	26,25	20,90	49,15	3,69
"      " $Rb_3TlBr_6 \cdot H_2O$	26,76	21,30	50,06	4,88

Aus der Analyse sieht man, daß das Salz mit  $2H_2O$  krystallisiert. Alles Krystallwasser entweicht bei 120° C. und es ist ziemlich schwer, den niederen Wert für das Krystallwasser, wie Pratt ihn erhielt, zu erklären.

#### $K_3InBr_6 \cdot 2H_2O$

Als Bodenkörper tritt in einer Lösung, die  $KBr$  und  $InBr_3$  im Verhältnis 3:4 enthält,  $KBr$  solange auf, bis die Lösung fast vollständig verdampft ist. Dann beginnen sehr kleine rötlichbraune Krystalle sich auszuscheiden. Obgleich durch Änderung der Concentration der Lösung günstigere Bedingungen zur Krystallisation des Salzes erzielt werden, scheidet es sich immer als sehr feines Pulver aus und gute Krystalle konnten nicht isoliert werden. Die Messung der Winkel am Goniometer zeigte, daß die Krystalle isomorph mit den bereits beschriebenen Verbindungen sind. Dieses Salz verwittert jedoch so schnell an der Luft, daß eine genaue Messung unmöglich ist. Das specifische Gewicht des Krystallpulvers ergab sich bei der unter diesen Umständen möglichen Genauigkeit zu 3,140 (gemessen bei 20° C.).

Die Analyse ergab die Resultate:

	K	In	Br
	16,89	15,24	63,97
Theoretisch:	15,90	15,56	65,00

Wegen der leichten Verwitterbarkeit bestimmte ich den Krystallwassergehalt nicht. Jedoch ist das Salz ohne Zweifel isomorph mit den Verbindungen vom Typus  $R_3MX_6 \cdot 2H_2O$ . Deshalb rechtfertigt sich auch die Annahme, daß die Krystalle zwei Moleküle Krystallwasser enthalten.

Bei meiner Untersuchung fand ich kein anderes Salz, das mit den bereits beschriebenen isomorph wäre. Die einzigen Verbindungen der Reihe  $R_3MX_6 \cdot 2H_2O$ , wobei  $R = K, (NH_4), Rb, Cs, Tl$ ;  $X = Cl, Br$ ;  $M = In, Tl$ , die mit ihren Lösungen unter gewöhnlichen Temperatur- und Druck-

verhältnissen im Gleichgewicht sind, sind, 1.  $H_3TiCl_6 \cdot 2H_2O$ , 2.  $(NH_4)_3TiCl_6 \cdot 2H_2O$ , 3.  $Rb_3TiBr_6 \cdot 2H_2O$ , 4.  $K_3InCl_6 \cdot 2H_2O$  und 5.  $K_3InBr_6 \cdot 2H_2O$ . Obwohl  $Rb_3TiBr_6 \cdot 2H_2O$  isoliert werden konnte, ist es ziemlich merkwürdig, daß weder die Salze  $K_3TiBr_6 \cdot 2H_2O$  und  $(NH_4)_3TiBr_6 \cdot 2H_2O$ , noch  $Cs_3TiBr_6 \cdot 2H_2O$  aus ihren Lösungen erhalten werden konnten. Obgleich in einer Reihe von Salzen mit verschiedener Löslichkeit die Größe der Stabilität — hauptsächlich von der verschiedenen Löslichkeit der verschiedenen ausfallenden Salze abhängig — in der Regel in bestimmter Beziehung zur Größe der Atomgewichte zu stehen scheint, so gibt es auffälliger Weise bestimmte Ausnahmefälle.

## 2. Die Reihe $R_2MX_5 \cdot H_2O$ .

Über zwei zu dieser Reihe gehörige Salze,  $Rb_2TiCl_5 \cdot H_2O$  und  $Cs_2TiCl_5 \cdot H_2O$ , berichtete bereits Pratt (loc. cit.). Das isomorphe Salz  $(NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O$  untersuchte Johnsen<sup>1)</sup>. Die Untersuchung dieser Reihe lehrte, daß die Krystalle besser anders gestellt werden, als Pratt und Johnsen annahmen, und zwar aus folgendem Grunde. Die Salze der isomorphen Reihe krystallisieren rhombisch bipyramidal mit ziemlich tetragonalem Habitus; die relativen Werte der beiden ähnlichen Krystallaxen für das Salz  $Cs_2InCl_5 \cdot H_2O$  sind nämlich: 0,9844:1; die dritte Axe, die sich von diesen beiden deutlich unterscheidet, müßte dann, wenn nicht irgend ein bindender Einwand vorhanden wäre, zur *c*-Axe und die zwei genannten Axen zur *a*- bzw. zur *b*-Axe genommen werden. Nun zeigte sich bei der Untersuchung des Salzes  $Rb_2InCl_5 \cdot H_2O$ , daß praktisch jeder Krystall ein Zwilling war nach der Fläche des primären Prismas, die zwischen den fast gleich langen Axen liegt. So erschien der Zwillingskrystall durch eine Drehung um fast 90° um die Axe parallel zur Prismenfläche pseudotetragonal. Darum ist diese Prismenfläche (110), und die kürzere der beiden fast gleich langen Axen die Axe *a*. Dieses Prisma nahm man früher als {401}. Die neue Stellung des Krystalls bedeutet einfach einen Austausch der *b*- und *c*-Axen; die *a*-Axe behält ihre alte Stellung. Mit anderen Worten bedeutet der Wechsel eine Drehung des Krystalls um 90° um die *a*-Axe. Bei den verschiedenen Krystallen der Reihe zeigt sich eine deutliche Spaltbarkeit parallel (011). Dieses Symbol ist für beide Stellungen der Krystalle gleich. Der Spaltbarkeit zufolge gibt es keinen ausschlaggebenden Grund, warum durch eine Stellung des Krystalls sein ausgesprochen pseudotetragonaler Charakter verborgen und nicht vielmehr hervorgehoben werden sollte.

### $Rb_2TiCl_5 \cdot H_2O$ .

Aus der Lösung, die die Chloride  $RbCl$  und  $TiCl_3$  im Verhältnis 2:1 enthält, scheiden sich zuerst dünne Flocken von  $Rb_3TiCl_6 \cdot H_2O$  (monoklin)

1) N. Jahrb. f. Min. usw. 1903, 2, 97. Ausz. diese Zeitschr. 41, 525.



aus. Bei weiterer Verdunstung verschwinden diese und werden durch große gut ausgebildete Krystalle von  $Rb_2TiCl_5 \cdot H_2O$  ersetzt. Diese Krystalle sind sehr verzerrt und immer tafelförmig nach  $\{101\}$ , deren Flächen sehr gut entwickelt sind.

Als Randflächen der von einem Flächenpaar von  $\{101\}$  gebildeten Tafel erscheinen das andere Flächenpaar von  $\{104\}$  und die vier Flächen von  $\{011\}$ . Würden die Krystalle nicht so ausgesprochenen tafeligen Charakter zeigen, so gliche die Combination von  $\{101\}$  mit  $\{011\}$  sehr wohl einem Oktaëder. Den charakteristischen Habitus der Krystalle, eine dreieckige Platte mit abgestumpften Ecken, zeigt Fig. 6.  $\{100\}$  tritt selten auf und wenn vorhanden, bildet die Form ganz schmale Streifen. Die Reflexe sind gut.

Die Winkelmessungen von Pratt sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Symmetrieklasse: Rhombisch bipyramidal.

Axenverhältnis:  $a:b:c = 0,9770:1:1,4388$ .

Winkel:	Zahl der Mess.:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:	Diff.:	Pratt:
$(011):(01\bar{1})$	44	$69^{\circ}34' - 69^{\circ}44'$	$*69^{\circ}36'$	—	—	$69^{\circ}36'$
$(011):(104)$	52	$70^{\circ}55' - 71^{\circ}35'$	$*71^{\circ}48'$	—	—	$71^{\circ}24\frac{1}{2}'$
$(104):(\bar{1}04)$	42	$67^{\circ}58' - 68^{\circ}40'$	$68^{\circ}20'$	$68^{\circ}22'$	$2'$	$68^{\circ}7\frac{1}{2}'$
$(100):(120)$	—	—	—	$62^{\circ}54'$	—	$62^{\circ}52\frac{1}{2}'$
$(011):(120)$	—	—	—	$43^{\circ}2'$	—	$43^{\circ}19'$

Vorhandene Formen:  $q\{011\}$ ,  $r\{104\}$ ;  $a\{100\}$  tritt selten auf und ist sehr schlecht entwickelt;  $\{120\}$  wurde nicht gefunden, während sie Pratt beobachtete.

Spec. Gewicht = 3,513 bei  $20^{\circ}C$ .

Dieses Salz wurde nicht analysiert, weil seine Identität außer Frage stand und Pratt Analysen in hinreichender Zahl bereits gemacht hatte, um seine Formel aufstellen zu können.

$C_2TiCl_5 \cdot H_2O$ .

Die Lösung enthielt  $CsCl$  und  $TiCl_3$  im Verhältnis 2:1. Beim Verdunsten krystallisierten große hexagonale Tafeln aus von der Zusammensetzung  $Cs_3Ti_2Cl_9$ . Diese machten allmählich den Prismen von  $Cs_2TiCl_5 \cdot H_2O$  Platz. Dieses Salz ist in Wasser beinahe unlöslich und bildete häufig 5–6 mm lange Krystalle. Größere Krystalle waren opak. Sie zeigten, verlängert nach der  $b$ -Axe, wohlentwickelte Flächen von  $\{104\}$  (Fig. 7). Verhältnismäßig schmal sind

Fig. 6.

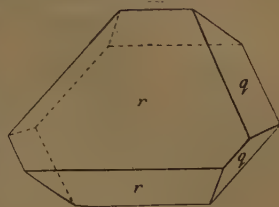
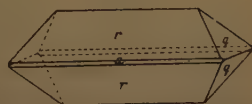


Fig. 7.



die Endflächen; sie geben gute Reflexe. Jedoch sind die Flächen von  $\{101\}$  ziemlich gestreift.  $\{100\}$  tritt mit schmalen und schlecht entwickelten Flächen auf.  $\{120\}$  konnte an keinem der untersuchten Krystalle gefunden werden.

Symmetrieklasse: Rhombisch bipyramidal.

Axenverhältnis:  $a:b:c = 0,9690:1:1,4321$ .

Winkel:	Zahl der Mess.:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:	Diff.:	Pratt:
$(011):(01\bar{1})$	48	$69^{\circ}17' - 70^{\circ}9'$	$*69^{\circ}51'$	—	—	$70^{\circ}0'$
$(011):(101)$	24	$70^{\circ}54' - 71^{\circ}30'$	$*71^{\circ}17'$	—	—	$71^{\circ}15'$
$(101):(\bar{1}01)$	23	$67^{\circ}59' - 68^{\circ}38'$	$68^{\circ}9'$	$68^{\circ}10'$	$1'$	$68^{\circ}22'$
$(100):(120)$	—	—	—	$62^{\circ}42'$	—	$62^{\circ}51'$
$(011):(120)$	—	—	—	$43^{\circ}14'$	—	$43^{\circ}9'$

Spec. Gewicht = 3,879 bei  $20^{\circ}\text{C}$ .

Vorhandene Formen:  $q\{011\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $a\{100\}$ .

Außerdem fand Pratt die Form  $\{120\}$  an einigen der von ihm untersuchten Krystallen.

Für dieses Salz schien wie für das vorhergehende eine quantitative Analyse nicht notwendig.

$(\text{NH}_4)_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Beim Verdunsten einer Lösung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{InCl}_3$  erhielt Meyer dieses Salz, als er versuchte, eine dem Salze  $\text{K}_3\text{InCl}_6 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  ähnliche Verbindung zu isolieren. Er erwähnte, daß die Krystalle sich der Form nach von denen des Kaliumsalzes unterschieden. Vermutlich führte Meyer keine eingehende Untersuchung aus.

Der Habitus der Krystalle scheint mit der Zusammensetzung der ursprünglichen Lösung zu variieren. Aus einer Lösung, welche  $\text{NH}_4$ -Ionen

Fig. 8.

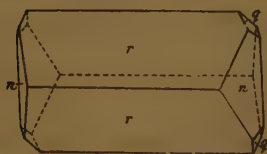
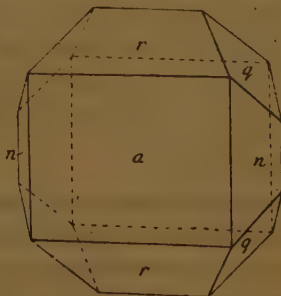


Fig. 9.



zu  $\text{In}$ -Ionen in dem Verhältnis 3 : 1 enthielt, schieden sich Krystalle von  $(\text{NH}_4)_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  aus. Sie waren nach  $b$  verlängert, zeigten gut entwickelte Flächen von  $\{101\}$ , ziemlich gute Flächen von  $\{120\}$  und kleine Flächen von  $\{011\}$  (Fig. 8). Dagegen herrschten an den Krystallen aus Lösungen

mit dem Verhältniß von  $NH_4 : In = 2 : 1$  immer die Flächen von  $\{100\}$  vor. Solche Krystalle waren entweder nach der  $c$ -Axe verlängert und zeigten dann ziemlich große Flächen von  $\{120\}$ ; oder sie waren tafelförmig nach  $\{100\}$  (Fig. 9);  $\{101\}$  war immer gut vorhanden. Die Krystalle besitzen schwach gelbliche Farbe und besonders deutliche Spaltharkeit nach  $\{011\}$ .

Symmetrieklasse: Rhombisch bipyramidal.

Axenverhältniß:  $a : b : c = 0,9668 : 4 : 4,4005$ .

Winkel:	Zahl der Mess.:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:	Diff.:
$(101) : (\bar{1}01)$	22	$69^\circ 6' - 69^\circ 18'$	$*69^\circ 13'$	—	—
$(101) : (120)$	36	$67^\circ 40' - 68^\circ 5'$	$*67^\circ 47'$	—	—
$(120) : (\bar{1}20)$	46	$54^\circ 1' - 55^\circ 2'$	$54^\circ 38'$	$54^\circ 42'$	$4'$
$(011) : (0\bar{1}\bar{1})$	20	$70^\circ 14' - 71^\circ 0'$	$70^\circ 49'$	$71^\circ 2'$	$13'$
$(120) : (011)$	24	$43^\circ 8' - 43^\circ 48'$	$43^\circ 33'$	$43^\circ 42'$	$9'$
$(101) : (011)$	46	$70^\circ 10' - 71^\circ 4'$	$70^\circ 43'$	$70^\circ 43'$	$0'$

Formen, die an beiden Typen vorhanden sind:  $r\{101\}$ ,  $n\{120\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $a\{100\}$ .

Spec. Gewicht = 2,284 bei  $20^\circ C$ .

Die Krystalle geben ihr Krystallwasser beim Erhitzen sehr langsam ab. Die Analyse des Salzes ergab folgende Resultate:

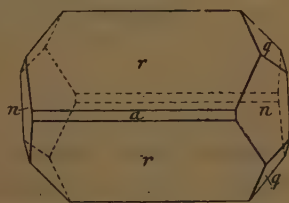
	$In$	$Cl$	$H_2O$
	32,70	49,63	5,30
Theoretisch:	33,49	54,24	5,20

#### $Rb_2InCl_5 \cdot H_2O$ .

Dieses Salz scheidet sich in gut ausgebildeten Krystallen aus einer Lösung aus, die  $RbCl$  und  $InCl_3$  im Verhältniß von  $2 : 1$  enthält, und ist ziemlich unlöslich. In ihrem Habitus sind die Krystalle mehr oder weniger tafelförmig nach  $\{101\}$  und gewöhnlich nach der  $b$ -Axe verlängert;  $\{101\}$  bildet große,  $\{120\}$  ziemlich gut entwickelte Flächen; klein sind  $\{011\}$  und  $\{100\}$ .

Den allgemeinen Habitus zeigt Fig. 40. Alle Reflexe sind gut mit Ausnahme der von  $\{101\}$ , deren Flächen zahlreiche Reflexe mit großen Abständen gibt. Alle Krystalle sind Zwillinge nach  $\{110\}$ . Die beiden Individuen des Durchdringungszwilling bilden miteinander einen Winkel von  $88^\circ 22'$ . Von oben gesehen gleicht der Durchdringungszwilling dem sogenannten eisernen Kreuz der Pyrite, indem die Flächen von  $\{120\}$  des zweiten Krystalls aus den großen Flächen von  $\{101\}$  des ersten herauspringen.

Fig. 40.



Symmetrieklasse: Rhombisch bipyramidal.

Axenverhältnis:  $a : b : c = 0,9725 : 1 : 1,4085$ .

Winkel:	Zahl der Mess.:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:	Diff.:
(101) : (10 $\bar{1}$ )	27	68° 49' — 69° 37'	*69° 45'	—	—
(120) : (1 $\bar{2}$ 0)	63	53 59 — 54 45	*54 25	—	—
(011) : (0 $\bar{1}$ 1)	46	70 26 — 71 8	70 47	70° 45'	2'
(120) : (011)	44	43 46 — 43 53	43 32	43 34	4
(101) : (120)	8	67 43 — 68 4	67 46	67 54	8
(101) : (011)	44	70 34 — 71 44	70 50	70 48	2

Vorhandene Formen:  $a\{100\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $n\{120\}$ ,  $q\{011\}$ ; Zwillingsbildung nach  $\{110\}$ .

Spec. Gewicht = 3,087 bei 20° C.

Die Analysen mit sorgfältig getrocknetem Pulver ergaben folgende Resultate:

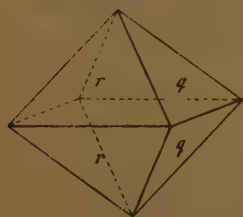
	Rb	In	Cl	H <sub>2</sub> O
	35,04	23,92	35,32	4,46
Theoretisch:	35,52	23,86	36,87	2,75

Die Werte für Chlor und Wasser sind beide zu niedrig. Dieses Salz hält das Krystallwasser fest und gibt es selbst bei 200° nicht ganz ab. Die für diese Reihe isomorpher Salze verwandte Analysenmethode gab aus einem nicht ganz aufgeklärten Grunde immer zu kleine Werte für die Halogene.

$\text{Cs}_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Krystalle dieses Salzes bildeten sich aus einer Lösung, die  $\text{CsCl}$  und  $\text{InCl}_3$  im Verhältnis 2 : 1 enthielt, beim Verdunsten in Zimmertemperatur.

Fig. 44.



Ihre einfache Ausbildung kam durch die gewöhnlich gleiche Entwicklung von  $\{101\}$  und  $\{011\}$  zustande (Fig. 44). So zeigten die Krystalle nach  $\{111\}$  entwickelten kubischen Habitus. Gelegentlich trat tafelige Entwicklung nach  $\{101\}$  auf. Nur an einem einzigen Krystall wurde  $\{100\}$  gefunden. Zwillinge beobachtete ich nicht.

Die farblosen Krystalle waren verhältnismäßig schwer löslich in Wasser. Sie waren im allgemeinen klein, schlecht ausgebildet und gaben zahlreiche, undeutliche Reflexe. Schwierig war es, aus den verschiedenen Krystallisationen, die sich bildeten, eine genügend große Zahl leidlich gut meßbarer Krystalle zu isolieren. Auch waren diese Krystalle, wie ersichtlich, ärmer an Flächen als diejenigen irgend eines anderen Gliedes dieser Reihe.

Symmetrieklasse: Rhombisch bipyramidal.

Axenverhältnis:  $a : b : c = 0,9844 : 1 : 1,4033$ .



Winkel:	Zahl der Mess.:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:	Diff.:
(011):(01 $\bar{1}$ )	14	70° 45'—71° 12'	*70° 57'	—	—
(104):(011)	30	70 20—70 44	*70 32	—	—
(104):(10 $\bar{1}$ )	5	69 44—70 0	69 56	70° 5'	11'

Vorhandene Formen:  $r\{101\}$ ,  $q\{011\}$ ;  $a\{100\}$  an einem Krystall.  
Spec. Gewicht = 3,350 bei 20° C.

Die Analysen ergaben die folgenden Resultate:

	Cs	In	Cl	H <sub>2</sub> O
	45,62	20,43	30,09	3,27
Theoretisch:	46,43	19,94	30,80	3,43

#### $(\text{NH}_4)_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Ein bräunliches, in Wasser sehr lösliches und feinkrystallisiertes Krystallpulver bildete sich aus einer Lösung, die  $\text{NH}_4\text{Br}$  und  $\text{InBr}_3$  im Verhältnis 2 : 4 enthielt. Die sehr zerfließlichen Krystalle konnten nicht genau gemessen werden. Fig. 42 zeigt den Habitus dieser Krystalle. Nach der  $c$ -Axe verlängert, sind die Krystalle etwas tafelförmig nach der gut entwickelten Fläche  $a\{100\}$ . Sie zeigen ziemlich große Flächen von  $n\{420\}$ ,  $r\{101\}$  und  $q\{011\}$ . Das spec. Gewicht ergab sich zu 3,467 bei 20° C.

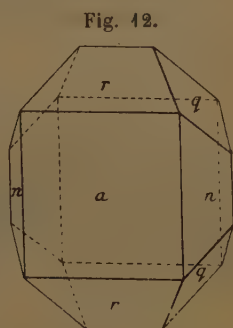


Fig. 42.

Die Analysen führten zu folgenden Resultaten:

	In	Br	H <sub>2</sub> O
	49,70	70,44	5,92
Theoretisch:	49,73	70,30	6,48

Nach viertägigem Stehen der Krystalle in der Lösung wurden sie opak. Die Stabilität des Salzes scheint von den geringsten Temperaturänderungen beeinflusst zu sein, sobald das Salz bei gewöhnlicher Zimmertemperatur mit Lösung in Berührung steht.

#### $\text{Rb}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Krystalle dieses Salzes bilden sich bei Zimmertemperatur aus einer Lösung, die  $\text{RbBr}$  und  $\text{InBr}_3$  im Verhältnis von 4 : 4 oder 2 : 4 enthält. Die farblosen Krystalle sind ziemlich unlöslich und häufig ziemlich trübe. Sie sind gewöhnlich nach  $b$  verlängert und zeigen breit  $\{100\}$ , große Flächen von  $\{101\}$  und ziemlich klein  $\{120\}$  und  $\{011\}$  (Fig. 43).

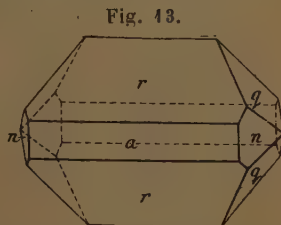


Fig. 43.

Symmetrieklasse: Rhombisch bipyramidal.

Axenverhältnis:  $a:b:c = 0,9803:1:1,3951$ .

Winkel:	Zahl der Mess.:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:	Diff.:
(104):(011)	24	69° 59'—70° 48'	*70° 26'	—	—
(011):(011)	46	70 49—71 42	*71 46	—	—
(104):(104)	48	69 26—70 5	70 4	70° 44'	10'
(120):(011)	3	43 39—43 54	43 44	43 37	7
(120):(101)	9	67 28—68 30	67 50	68 40	20
(120):(120)	—	—	—	54 3	—

Vorhandene Formen:  $a\{100\}$ ,  $n\{120\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $q\{011\}$ .

Spec. Gewicht = 3,409 bei 20° C.

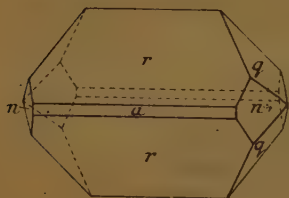
Die Resultate der Analysen sind die folgenden:

	Rb	In	Br	H <sub>2</sub> O
	23,40	46,67	56,48	3,25
Theoretisch:	24,29	46,64	56,82	2,64

#### $Cs_2InBr_5 \cdot H_2O$ .

Beim Verdunsten einer Lösung, die  $CsBr$  und  $InBr_3$  im Verhältnis 2:1 enthielt, konnten sehr leicht Krystalle des obigen Salzes erhalten werden.

Fig. 44.



Die farblosen, sehr schwer löslichen Krystalle zeigten ausgezeichneten Glanz. Klein und gut ausgebildet gaben die Krystalle gute Reflexe. Zwillinge konnten nicht gefunden werden. In ihrer Ausbildung glichen die Krystalle jenen des Salzes  $Rb_2InBr_5 \cdot H_2O$ . Nach der  $b$ -Axe verlängert zeigten sie  $\{100\}$  sehr schmal, jedoch  $\{101\}$  besonders gut entwickelt.  $\{011\}$  bildete ziemlich gute Flächen,  $\{120\}$  trat aber nur an

einem der untersuchten Krystalle auf (Fig. 44).

Symmetrieklasse: Rhombisch bipyramidal.

Axenverhältnis:  $a:b:c = 0,9734:1:1,4180$ .

Winkel:	Zahl der Mess.:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:	Diff.:
(104):(011)	35	70° 35'—71° 40'	*70° 58'	—	—
(011):(011)	24	70 44—70 48	*70 23	—	—
(104):(101)	44	68 29—69 4	68 45	68° 55'	40'
(120):(120)	—	—	—	54 23	—
(120):(011)	2	43 16—43 38	43 27	43 22	5

Vorhandene Formen:  $a\{100\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $q\{011\}$ ;  $n\{120\}$  kommt nur einmal vor.

Spec. Gewicht = 3,776 bei 20° C.

Die Analysen ergaben die folgenden Resultate:

	<i>Cs</i>	<i>In</i>	<i>Br</i>	$H_2O$
	32,80	44,45	49,42	2,47
Theoretisch:	33,30	44,38	50,07	3,26

### 3. Die Reihe $RMX_4 \cdot xH_2O$ .

Da jedes Glied dieser Reihe kubisch krystallisiert, ist dieselbe für die vorliegende Untersuchung verhältnismäßig unwichtig. Die Änderung in der Krystallstructur beim Ersatz eines Elementes durch ein anderes konnte nicht festgestellt werden wegen der Unmöglichkeit der Bestimmung des spec. Gewichtes für das Thalliumsalz. Darum stellte ich auch keine eingehende Untersuchung der Salze dieser Reihe an.

Nickles<sup>1)</sup> gab an, daß die beiden Salze  $KTiBr_4 \cdot 2H_2O$  und  $NH_4TiBr_4 \cdot 2H_2O$  isomorph seien und rhombisch krystallisieren. Auch Meyer<sup>2)</sup> erwähnt das erste Salz mit rhombischer Krystallform. Nach Pratt<sup>3)</sup> krystallisieren  $RbTiBr_4 \cdot H_2O$  und  $CsTiBr_4 \cdot H_2O$  in Würfeln. Alle diese Salze konnten bei der vorliegenden Untersuchung erhalten werden, nur stellte ich für  $KTiBr_4 \cdot 2H_2O$  und  $NH_4TiBr_4 \cdot 2H_2O$  das kubische, nicht das rhombische System fest. Die Krystalle waren tafelförmig, indem sie nur die Flächen von  $\{100\}$  zeigten, mit Einsenkungen in Form umgekehrter rectangulärer Pyramiden. Unter dem Polarisationsmikroskop erschienen die Krystalle in allen Richtungen vollständig isotrop.

Entsprechende Indiumbromide konnte ich nicht erhalten, wie denn auch kein Thallium- oder Indiumchlorid dieses allgemeinen Typus isolierbar war. Schöne gelblichbraune Krystalle mit starkem Glanz bildeten sich aus Lösungen, die  $KBr$  und  $TiBr_3$  im Verhältniß 3 : 4 enthielten und aus denen sich vorher kubische Krystalle von  $KTiBr_4 \cdot 2H_2O$  abgeschieden hatten. Obgleich sie nicht in die obige Reihe  $RMX_4 \cdot xH_2O$  gehören, mögen sie hier behandelt werden.

#### $K_3Tl_2Br_9 \cdot 3H_2O$ .

Dieses Salz erhielt Rammelsberg<sup>4)</sup> aus wässerigen Lösungen von  $TiBr$ ,  $Br$  und  $BrK$ . Seine Krystalle waren gelblich und scheinbar regulär. Sie zeigten die Flächen  $\{111\}$ ,  $\{100\}$  und  $\{110\}$ . Meyer<sup>5)</sup> konnte dieses Salz nicht isolieren und glaubte, daß das von Rammelsberg erhaltene Salz wahrscheinlich  $KTiBr_4 \cdot 2H_2O$  gewesen sei. Wir isolierten jedoch beide Salze, die zusammen aus verschiedenen Lösungen, von der Zusam-

1) Compt. rend. 1864, 58, 537.

2) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1900, 24, 343.

3) Am. Journ. Sc. 1895, 49, 398. Ausz. diese Zeitschr. 28, 346.

4) Ber. d. d. chem. Ges. 1870, 3, 360.

5) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1900, 24, 324.

mensetzung  $K_3Tl_2Br_6 \cdot xH_2O$  krystallisierten. Die Umstände, die für die Bildung des letzteren Salzes günstig sind, konnten nicht völlig ausfindig gemacht werden. Seine Krystallisation folgt auf jene von  $KTlBr_4 \cdot 2H_2O$ ; die schwach rötlichen Krystalle ließen sie unter den blaßgelben Tafeln des anderen Salzes erkennen. Sehr oft verschwanden die Krystalle kurz nach ihrer Bildung, gewöhnlich bei geringem Steigen der Zimmertemperatur, ja aus mehreren Lösungen bildete sich überhaupt kein Bodenkörper dieses Salzes. Niedere Zimmertemperatur und ziemlich saure Lösungen boten günstige Bedingungen zur Krystallisation des fraglichen Salzes.

Bildeten sich die Krystalle unter den günstigsten Bedingungen, so zeigten sie sehr hohen Glanz. Meist jedoch waren die Krystalle matt und gaben schlechte Reflexe. Dies rührt wahrscheinlich von Verwitterung her, die bei Temperaturen über der mittleren Zimmertemperatur beobachtet wurde.

Den gewöhnlichen Habitus der Krystalle zeigt Fig. 15. Der ditetragonal bipyramidalen Klasse angehörig sind sie gewöhnlich etwas nach  $c$  verlängert. Die Formen  $\{100\}$  und  $\{111\}$  sind gut entwickelt;  $\{110\}$  tritt weniger hervor,  $\{101\}$  ist sehr klein und kommt nur an wenigen Krystallen vor. Oben und unten zeigen die Krystalle die Flächen von  $\{001\}$ .

Bei geeigneten Wachstumsbedingungen konnten immer große, gut ausgebildete Krystalle isoliert werden.

Die Krystalle sind ditetragonal-bipyramidal.

Axenverhältnis:  $a:c = 1:0,7556$ .

Winkel:	Zahl der Mess.:	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:	Diff.:
(010):(111)	46	58° 38'—59° 3'	*58° 55'	—	—
(110):(111)	24	43 0—43 25	43 42	43° 6'	6'
(110):(011)	8	64 42—65 12	64 49	64 46	3

Vorhandene Formen:  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $r\{101\}$ .

Die Analysen ergaben die folgenden Resultate:

	K	Tl	Br	H <sub>2</sub> O
	8,46	31,74 (Diff.)	55,05	4,75
Theoretisch:	9,03	31,42	55,30	4,16

### c. Vergleichung der Resultate.

Der vorhergehende Abschnitt enthält alle krystallographischen Daten über die Glieder zweier verschiedener Reihen isomorpher Salze. 4. Die ditetragonal-bipyramidale Reihe umfaßt die Salze:  $K_3Tl_3Cl_6 \cdot 2H_2O$ ,  $(NH_4)_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ ,  $K_3InCl_6 \cdot 2H_2O$ ,  $Rb_3TlBr_6 \cdot 2H_2O$ ; ferner das Salz:



$K_3InBr_6 \cdot 2H_2O$ , über welches unvollständige Angaben gemacht wurden. 2. Die rhombisch-bipyramidale Reihe besteht aus den Salzen:  $Rb_2TiCl_5 \cdot H_2O$ ,  $Cs_2TiCl_5 \cdot H_2O$ ,  $(NH_4)_2InCl_5 \cdot H_2O$ ,  $Rb_2InCl_5 \cdot H_2O$ ,  $Cs_2InCl_5 \cdot H_2O$ ,  $Rb_2InBr_5 \cdot H_2O$ ,  $Cs_2InBr_5 \cdot H_2O$ ; ferner aus  $(NH_4)_2InBr_5 \cdot H_2O$ , für welches Salz die Angaben unvollständig sind. Aus der Literatur folgt anscheinend, daß nur ein einziges Salz beschrieben wurde, das irgend eine bezeichnende krystallographische Ähnlichkeit mit den Gliedern der ersten Reihe zeigt, nämlich  $K_3SbCl_3Br_3 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$ . Atkinson stellte dieses Salz dar; Solly<sup>1)</sup> beschrieb es und gibt darüber folgendes an:

Symmetrieklasse: Tetragonal-bipyramidal.

Axenverhältnis:  $a : c = 1 : 0,7629$ .

Winkel:	Berechnet:	Beobachtet:
$(111) : (1\bar{1}1) =$	—	$*62^\circ 29'$
$(111) : (11\bar{1})$	$85^\circ 39'$	$85 \ 40$

Vorhandene Formen:  $\{111\}$ , gelegentlich mit kleinen Flächen von  $\{001\}$ .

Obleich der angenommene Krystallwassergehalt sich um  $\frac{1}{2}H_2O$  von dem der isomorphen Reihe unterscheidet, und die Krystalle bedeutend ärmer an Flächen waren, rechtfertigt doch die allgemeine Ähnlichkeit der chemischen Zusammensetzung und der Winkelwerte die Eingliederung des Salzes in die isomorphe Reihe. Beim Vergleich dieses Salzes mit den anderen dieser Reihe werden die bereits citierten Werte benutzt.

Mit der zweiten Reihe isomorph sind die zwei Salze  $K_2FeCl_5 \cdot H_2O$  und  $(NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O$ . Das erste heißt als Mineral Erythrosiderit<sup>2)</sup>, für welches die Krystallconstanten (vorausgesetzt die gleiche Stellung der Krystalle wie in der isomorphen Reihe)  $a : b : c = 0,9628 : 1 : 1,3931$ . Das Mineral zeigt die Combination:  $\{101\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{100\}$  und  $\{120\}$ . Die künstlich gezogenen Krystalle sind oktaëderähnlich und gleichen den für  $Cs_2InCl_5 \cdot H_2O$  bereits beschriebenen.

Johnsen<sup>3)</sup> hat das Salz  $(NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O$  mit den Formen  $\{101\}$  und  $\{011\}$  als vorherrschend beschrieben.  $\{100\}$  ist manchmal groß,  $\{120\}$  klein. Zwei Zwillingsgesetze wurden beobachtet:

1. Zwillingssaxe senkrecht zu  $\{111\}$ ,
2. Zwillingsebene  $\{110\}$ .

Die Krystalle sind: Rhombisch-bipyramidal.

Axenverhältnis:  $a : b : c = 0,9749 : 1 : 1,4239$ .

1) Journ. Chem. Soc. Lond. 1883, 43, 293.

2) Groth, Chem. Kryst. I, 429.

3) N. Jahrb. f. Min. usw. 1903, 2, 97. Ausz. diese Zeitschr. 41, 525.

Winkel:	Berechnet:	Beobachtet:
(101):(101) =	—	*68° 48'
(100):(120)	—	*62 51
(011):(011)	70° 10'	70 17
(011):(120)	43 16	43 10
(011):(101)	71 3	71 11
(101):(120)	68 28	68 30

Spec. Gewicht = 4,99.

Diese zwei Eisensalze sind die einzigen bis jetzt beschriebenen Salze, die unzweifelhaft isomorph sind mit den discutierten Indium- und Thalliumsalzen. Die oben gemachten krystallographischen Angaben werde ich beim Vergleich der verschiedenen Glieder der Reihe benutzen.

Im Folgenden beziehe ich mich auf die isomorphe Reihe vom Typus  $R_3MX_6 \cdot 2H_2O$  als auf Reihe 1; dagegen sei die Reihe vom Typus  $R_2MX_5 \cdot H_2O$  Reihe 2 genannt.

### 1. Krystallhabitus.

Für die fünf verschiedenen Salze der Reihe 1 mit sieben verschiedenen Elementen genügen die obigen Angaben, um aus dem allgemeinen Habitus der Krystalle die Wirkung beim Ersatz des einen Elementes durch ein anderes entscheidend zu beurteilen. Fig. 4—5 zeigen jedoch — zum mindesten in dieser Reihe —, daß eine Vermehrung der Flächen auftritt, wenn  $NH_4$  an die Stelle von  $K$  tritt. Dagegen verursacht die Vertretung von  $Tl$  durch  $In$  eine Verminderung der Zahl der Flächen. Wegen der Variabilität der Form {101} ist es besser, keinen zu großen Nachdruck auf die letzte Folgerung zu legen; kein Glied der Reihe zeigte aber eine Spur von {113} und {103}, ausgenommen die  $NH_4$ -Verbindungen. Auch scheint es, daß die Vertretung von  $K$  durch  $NH_4$  mit einer Verkürzung der Krystalle längs der  $c$ -Axe verbunden ist. Endlich unterscheidet sich das Salz  $Rb_3TlBr_6 \cdot 2H_2O$  der Zusammensetzung nach von jedem anderen Gliede der Reihe; die charakteristische Entwicklung von {101} rührt entweder vom Ersatz des  $K$  oder  $NH_4$  durch  $Rb$  oder von  $Cl$  durch  $Br$  her; dieses Salz weist die größte Annäherung an die Mittelform der fünf Krystallformen auf, die in dieser Reihe vertreten sind.

Die Einführung von  $Sb$  für  $Tl$  oder  $In$  und der teilweise Ersatz von  $Cl$  durch  $Br$  ist in dem Salz  $K_3SbCl_3Br_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ , das {111} und untergeordnet {001} zeigt, von dem gänzlichen Verschwinden der Prismenzonen [100] und [010] begleitet. In seiner Wirkung auf den Krystallhabitus scheint der Ersatz von  $Tl$  durch  $Sb$  sehr bezeichnend zu sein im Vergleich mit jenem von  $Tl$  durch  $In$ , indem der Habitus der Krystalle sich bei der Vertretung von  $Cl$  durch  $Br$  in Reihe 2 sehr wenig ändert. Die Angabe

jedoch, daß dieses Salz  $4\frac{1}{2}H_2O$  enthält, läßt einen Schluß auf den Habitus der Krystalle ziemlich problematisch erscheinen.

Serie 2 umfaßt die vier Gruppen der Salze:

- a)  $Rb_2TiCl_5 \cdot H_2O$ ,  $Cs_2TiCl_5 \cdot H_2O$ ;
- b)  $(NH_4)_2InCl_5 \cdot H_2O$ ,  $Rb_2InCl_5 \cdot H_2O$ ,  $Cs_3InCl_5 \cdot H_2O$ ;
- c)  $(NH_4)_2InBr_5 \cdot H_2O$ ,  $Rb_2InBr_5 \cdot H_2O$ ,  $Cs_2InBr_5 \cdot H_2O$  und
- d)  $K_2FeCl_5 \cdot H_2O$ ,  $(NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O$ .

Ich untersuchte die Wirkung beim Ersatz

- 1. von  $NH_4$  durch  $Rb$  und  $Cs$ ,
- 2. von  $Tl$  durch  $In$  und  $Fe$ , und
- 3. von  $Cl$  durch  $Br$ .

Die Figuren zeigen, daß das  $Rb$ -Salz in seinem Habitus zwischen dem  $NH_4$ - und  $Cs$ -Salz liegt. Das  $NH_4$ -Salz zeigt  $\{100\}$  gewöhnlich sehr gut entwickelt. Eine Ausnahme zeigt Fig. 8; diese gibt die Combination des Salzes  $(NH_4)_2InCl_5 \cdot H_2O$  wieder, bei dem die obige Form ganz unterdrückt ist. Viel schmaler sind im  $Rb$ -Salz jeder Reihe die Flächen von  $\{100\}$ , während im  $Cs$ -Salz sie noch schmaler sind oder ganz fehlen. In der Regel vergrößern sich die Flächen von  $\{101\}$  fortschreitend vom  $NH_4$ - bis zum  $Cs$ -Salz. Die Indiumbromide zeigen eine allmähliche Verkürzung nach der  $c$ -Axe und im selben Maße eine Verlängerung nach der  $b$ -Axe. Für das Indiumchlorid sind diese Verhältnisse nicht so charakteristisch. Tutton<sup>1)</sup> zeigte, daß bei den einfachen Sulfaten und Doppelsulfaten das  $NH_4$ -Salz entweder sehr dem  $Rb$ -Salz gleicht oder eine Zwischenstellung in der Reihe einnimmt, da eine fortschreitende Änderung im Habitus der Krystalle in der Reihe von  $K$ - zu  $Rb$ - zu  $Cs$ -Salz vorhanden ist. Das  $NH_4$ -Salz der untersuchten Doppelchloride und -bromide steht an erster Stelle in der Reihe:  $NH_4$ - :  $Rb$ - :  $Cs$ -Salz.

Tritt  $Cl$  an Stelle von  $Br$ , so ergibt sich bei Vergleichung der Figuren wenig Änderung im Habitus der Krystalle.  $\{100\}$  ist bei den  $Br$ -Salzen größer entwickelt als bei den entsprechenden  $Cl$ -Salzen. In allen Fällen sind die Krystalle der  $Cs$ -Salze nach  $b$  verlängert und zeigen auch  $\{120\}$ . Die Chloride und Bromide der  $NH_4$ - und  $Rb$ -Salze sind in ihrer Ausbildung fast identisch. Beim Vergleich der Doppelsulfate fand Tutton<sup>2)</sup> die auffallende Ähnlichkeit im Habitus zwischen den Selenaten und den entsprechenden Sulfaten, im deutlichen Contrast gegen den Unterschied im Habitus der  $K$ -,  $Rb$ - und  $Cs$ -Salze. Die verwendbaren Angaben der vorliegenden Untersuchung würden zu einem ähnlichen Resultate führen und andeuten,

1) Journ. Chem. Soc. Lond. 1896, **69**, 495. — Phil. Trans. 1899 A, **192**, 455. — Cryst. Struct. and Chem. Const. 104. Diese Zeitschr. **38**, 602.

2) Journ. Chem. Soc. Trans. 1893, **63**, 337. Diese Zeitschr. **21**, 491. — Cryst. Struct. and Chem. Const. 187.

daß das Säureradical eine kleinere Rolle spielt bei der Bestimmung des Krystallhabitus als das Alkaliradical.

Es gibt im Hinblick auf den Ersatz von *Tl* durch *In* nur zwei Paare von Salzen; man kann nämlich  $Rb_2TlCl_5 \cdot H_2O$  mit  $Rb_2InCl_5 \cdot H_2O$  und  $Cs_2TlCl_5 \cdot H_2O$  mit  $Cs_2InCl_5 \cdot H_2O$  vergleichen. Auch die beiden Salze  $(NH_4)_2InCl_5 \cdot H_2O$  und  $(NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O$  möchte ich vergleichen, jedoch ist in ein und derselben Reihe kein Vergleich der Wirkung möglich, die die Vertretung des *Tl* durch *In* und *Fe* hervorruft. Die entsprechenden *Tl*- und *In*-Salze unterscheiden sich im Habitus deutlich. Doch kann aus den vorliegenden Fällen keine allgemeine Tendenz abgeleitet werden. In der Tat hat das *Rb*-Salz des *In* eine bestimmte Ähnlichkeit mit dem *Cs*-Salz des *Tl* und das *Cs*-Salz des *In* mit dem *Rb*-Salz des *Tl*. Deutlich verschieden ist auch der Habitus der Krystalle von  $(NH_4)_2InCl_5 \cdot H_2O$  von denen des Salzes  $(NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O$ . Es sind die Flächen von {120} klein an den Krystallen des *Fe*-Salzes, die {104} und {011} vorherrschend zeigen. Nach den zu unserer Verfügung stehenden Daten scheint der Ersatz eines dreiwertigen Metalles durch ein anderes eine beträchtliche Änderung im Habitus der Krystalle zu bedeuten.

Die Gestalt, die ein Krystall annimmt, hängt natürlich teilweise von der Concentration der Lösung, der Anwesenheit von Spuren einer Verunreinigung usw. ab.

Bei der vorhergehenden Discussion wurde für jedes Salz derjenige Habitus in Betracht gezogen, welcher sich als der am meisten typische bei allen Krystallgruppen ergab, so daß andere Factoren so viel als möglich ausgeschlossen waren. Mit Ausnahme derjenigen Fälle, für welche mehr als eine Ausbildung beschrieben wurde, blieb in der Tat der äußere Charakter der Krystalle irgend eines Salzes bei allen untersuchten Gruppen bemerkenswert einheitlich.

## 2. Flächenwinkel.

Die Vergleichswerte der Flächenwinkel der oben betrachteten Reihen sind in folgender Tabelle wiedergegeben.

Serie 4.

Winkel:	$K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$	$(NH_4)_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$	$K_3InCl_6 \cdot 2H_2O$	$Rb_3TlBr_6 \cdot 2H_2O$	$K_3SbCl_3Br_3 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$
(001):(111)	48° 49'	48° 52'	49° 8'	48° 46'	—
(001):(101)	38 27	39 6	39 15	38 53	—
(111):(111)	63 42	64 22	64 40	64 8	62° 29'
(001):(113)	—	21 9	—	—	—
(110):(101)	—	—	—	63 40	—
(111):(011)	—	—	—	79 36	—



## Serie 2.

Winkel:	$Rb_2TiCl_5 \cdot H_2O$	$Cs_2TiCl_5 \cdot H_2O$	$(NH_4)_2InCl_5 \cdot H_2O$	$Rb_2InCl_5 \cdot H_2O$
(011):(01 $\bar{1}$ )	69°36'	69°54'	70°49'	70°47'
(011):(101)	71 18	71 17	70 43	70 50
(101):(10 $\bar{1}$ )	68 20	68 9	69 43	69 45
(101):(1 $\bar{2}$ 0)	—	—	67 47	67 46
(120):(1 $\bar{2}$ 0)	—	—	54 38	54 25
(120):(011)	—	—	43 33	43 32
(100):(120)	—	—	—	—

Winkel:	$Cs_2InBr_5 \cdot H_2O$	$Rb_2InBr_5 \cdot H_2O$	$Cs_2InBr_5 \cdot H_2O$	$(NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O$
(011):(01 $\bar{1}$ )	70°57'	71°46'	70°23'	70°47'
(011):(101)	70 32	70 26	70 58	71 44
(101):(10 $\bar{1}$ )	69 56	70 4	68 45	68 48
(101):(1 $\bar{2}$ 0)	—	68 40	—	68 30
(120):(1 $\bar{2}$ 0)	—	54 3	54 23	—
		(berechnet)	(berechnet)	
(120):(011)	—	43°44'	43°27'	43 40
(100):(120)	—	—	—	62 54

Besser noch zeigt folgende Tabelle den Effect, den die Substitution eines Elementes für ein anderes hervorruft.

## Serie 4.

	(001):(111)	(001):(101)	(111):(1 $\bar{1}$ 1)	(001):(113)	(110):(101)	(1 $\bar{1}$ 1):(011)
$K_3TiCl_6 \cdot 2H_2O$	48°49'	38°27'	63°42'	—	—	—
	33'	39'	40'			
$(NH_4)_3TiCl_6 \cdot 2H_2O$	48 52	39 6	64 22	21°9'	—	—
$K_3InCl_6 \cdot 2H_2O$	49 8	39 15	64 40	—	—	—
	—49'	—48'	—58'			
$K_3TiCl_6 \cdot 2H_2O$	48 49	38 27	63 42	—	—	—
$K_3SbCl_3Br_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$	—	—	62 29	—	—	—
			4043'			
$K_3TiCl_6 \cdot 2H_2O$	48 49	38 27	63 42	—	63°40'	79°3'
	27'	26'	26'			
$Rb_3TiBr_6 \cdot 2H_2O$	48 46	38 53	64 8	—	—	—

Die Tabelle zeigt, daß beim Ersatz der  $NH_4$ -Gruppe durch  $K$  ein praktisch gleichförmiges Wachsen der Winkel stattfindet; das Gleiche gilt für die Einführung von  $Cl$  an Stelle von  $Br$  und von  $K$  an Stelle von  $Rb$ . Andererseits verursacht die Substitution von  $Tl$  für  $In$  eine — ihrem relativen Werte nach bedeutend größere — Verkleinerung der entsprechenden Flächenwinkel. Mit großer Wahrscheinlichkeit scheint die Vertretung von  $Tl$  für  $Sb$  von einer bedeutenden Vergrößerung des Winkels (111):(1 $\bar{1}$ 1) begleitet zu sein.

Vernachlässigt man den Sinn der Änderung, so ergibt sich die mittlere Änderung der Winkel beim Übergang von  $K$ - zum  $NH_4$ -Salz zu  $37'$ , während der entsprechende Wert für das  $In$ - und  $Tl$ -Salz  $52'$  ist. Das Verhältnis dieser Werte ist identisch mit dem Verhältnis der Zunahme des Atomgewichtes, z. B.  $1:1,41$ . Jedoch muß man diese Übereinstimmung als zufällig betrachten, die Stellung der  $NH_4$ -Gruppe hängt in keiner Weise vom Atomgewicht der Gruppe ab.

(Hierher die Resultate der Serie 2 auf S. 444.)

Folgende Tabelle enthält die Resultate summarisch zusammengefaßt; sie trägt nur der numerischen Änderung der Flächenwinkel Rechnung.

				Zahl der Fälle:	Mittlere Änderung:	Procentzahl in positiver Richtung gerechnet:
Ersatz von	$(NH_4)$	durch	$Rb$	6	$4'$	33,3%
-	-	$Rb$	- $Cs$	11	27	50
-	-	$(NH_4)$	- $Cs$	3	19	66,6
-	-	$Fe$	- $In$	5	30	60
-	-	$In$	- $Tl$	6	62	33,3
-	-	$Cl$	- $Br$	9	23	66,6

Diese Resultate stellen die  $NH_4$ -Gruppe sehr nahe dem  $Rb$  in der Reihenfolge von  $Rb : NH_4 : Cs$ . Vergleichbar ist der Effect, den der Ersatz von  $Rb$  durch  $Cs$  hervorruft mit der Wirkung der Vertretung von  $Cl$  durch  $Br$ . Auffallend groß ist die mittlere Änderung beim Übergang vom  $In$ - zum  $Tl$ -Salz. Auf die Atomgewichtsdifferenzen als Grundlage bezogen ergibt sich, daß eine Änderung vom  $Fe$ - zum  $In$ -Salz im Betrage von  $30'$  für den Übergang vom  $In$ - zum  $Tl$ -Salz eine Änderung um  $53'$  erfordern würde. Die tatsächlich gefundene Winkeldifferenz ist  $62'$ . Bei der Vertretung von  $In$  durch  $Tl$  findet diese Winkeländerung im Mittel im entgegengesetzten Sinne statt, als wenn  $Fe$  durch  $In$  ersetzt wird; im gleichen Sinne tritt diese Änderung auf beim Ersatz von  $Cl$  durch  $Br$ , von  $NH_4$  durch  $Cs$  und von  $Fe$  durch  $In$ , im entgegengesetzten Sinne wiederum bei der Vertretung von  $In$  durch  $Tl$ .

Im Folgenden habe ich die Schlußfolgerungen zusammengestellt, soweit die Messung der Winkel beider Reihen dies erlaubte.

Die  $NH_4$ -Gruppe steht zwischen  $Rb$  und  $Cs$ , aber sehr nahe dem  $Rb$ . Die Winkeländerung, welche die Einführung von  $In$  für  $Fe$  oder von  $Tl$  für  $In$  hervorbringt, ist bedeutend größer als jene, die durch den Ersatz von  $Rb$  durch  $Cs$ , von  $Cl$  durch  $Br$  hervorgerufen wird, obgleich nur ein Atom des dreiwertigen Metalls beim Wechsel teilnimmt. Die mittlere Winkeldifferenz zwischen dem  $In$ - und  $Tl$ -Salz beträgt in der Tat mehr als  $40^\circ$ , d. h. noch etwas mehr, als man aus der Winkeldifferenz zwischen

## Serie 2.

	(044) : (047)	(044) : (404)	(404) : (407)	(404) : (420)	(420) : (420)	(420) : (044)
$Rb_2TiCl_6 \cdot H_2O$	69°36' <sup>45'</sup>	71°48' <sup>—4'</sup>	68°20' <sup>—44'</sup>	—	—	—
$Cs_2TiCl_6 \cdot H_2O$	69°51'	71°17'	68°9	—	—	—
$(NH_4)_2InCl_6 \cdot H_2O$	70°49' <sup>—2'</sup>	70°43' <sup>7'</sup>	69°43'	67°47' <sup>—4'</sup>	54°38' <sup>—43'</sup>	43°33' <sup>—4'</sup>
$Rb_2InCl_6 \cdot H_2O$	70°47' <sup>40'</sup>	70°50' <sup>—48'</sup>	69°45' <sup>44'</sup>	67°46'	54°25'	43°32'
$Cs_2InCl_6 \cdot H_2O$	70°57'	70°32'	69°54'	—	—	—
$Rb_2InBr_6 \cdot H_2O$	71°46' <sup>—53'</sup>	70°26' <sup>32'</sup>	70°4' <sup>—1°16'</sup>	67°50'	54°3(c.) <sub>20'</sub>	43°44' <sup>—17'</sup>
$Cs_2InBr_6 \cdot H_2O$	70°23'	70°58'	68°45'	—	54°23(c.)	43°27'
$Rb_2InCl_6 \cdot H_2O$	70°47' <sup>—1°44'</sup>	70°50' <sup>28'</sup>	69°45' <sup>—55'</sup>	67°46'	54°25'	43°32'
$Rb_2TiCl_6 \cdot H_2O$	69°36'	71°48'	68°20'	—	—	—
$Cs_2InCl_6 \cdot H_2O$	70°57' <sup>—1°06'</sup>	70°32' <sup>45'</sup>	69°56' <sup>—1°47'</sup>	—	—	—
$Cs_2TiCl_6 \cdot H_2O$	69°54'	71°47'	68°9	—	—	—
$(NH_4)_2FeCl_6 \cdot H_2O$	70°47' <sup>32'</sup>	71°41' <sup>—28'</sup>	68°48' <sup>25'</sup>	68°30' <sup>—43'</sup>	—	43°10' <sup>23'</sup>
$(NH_4)_2InCl_6 \cdot H_2O$	70°49'	70°43'	69°43'	67°47'	54°38'	43°33'
$Rb_2InCl_6 \cdot H_2O$	70°47' <sup>29'</sup>	70°50' <sup>—24'</sup>	69°45' <sup>46'</sup>	67°46' <sup>4'</sup>	54°25' <sup>—22'</sup>	43°32' <sup>42'</sup>
$Rb_2InBr_6 \cdot H_2O$	71°46'	70°26'	70°4'	67°50'	54°3	43°44'
$Cs_2InCl_6 \cdot H_2O$	70°57' <sup>—34'</sup>	70°32' <sup>26'</sup>	69°56' <sup>—1°14'</sup>	—	—	—
$Cs_2InBr_6 \cdot H_2O$	70°23'	70°58'	68°45'	—	54°23	43°27'

dem *Fe*- und *In*-Salz schließen müßte, wenn eine dem Atomgewicht proportionale Veränderung vorausgesetzt wird. Die Variationen bei der Vertretung von *In* durch *Tl* unterscheiden sich von denen bei der Substitution von *K* durch *NH*<sub>4</sub>, von *NH*<sub>4</sub> durch *Cs*, von *Cl* durch *Br* und von *Fe* durch *In* durch das Vorzeichen.

### 3. Molekularvolumina, Axenconstanten und Verhältnis der Molekularabstände.

Änderungen der Flächenwinkel hängen von Änderungen der Axenconstanten und Axenwinkel ab. Die beste Anzeige für die Änderung der Krystallstructur, die von der Vertretung eines Elementes durch ein anderes herrührt, ist die Variation in dem Verhältnis der molekularen Abstände. Diese werden durch die drei Dimensionen des Parallelepipedes dargestellt, dessen Volumen das Molekularvolumen des Salzes ist. Es ist begrenzt von den Pinakoidflächen des Krystalls. Das Molekularvolumen wurde berechnet als Quotient vom Molekulargewicht dividiert durch die Dichte. Das Verhältnis der Molekularabstände wurde nach den folgenden, bekannten Formeln gefunden:

Für Serie 1:

$$\chi = \psi = \sqrt[3]{\frac{V}{c}}; \quad \omega = \sqrt[3]{c^2 V}.$$

Für Serie 2:

$$\chi = \sqrt[3]{\frac{a^2 V}{c}}; \quad \psi = \sqrt[3]{\frac{V}{a c}}; \quad \omega = \sqrt[3]{\frac{c^2 V}{a}}.$$

Die Resultate sind im Folgenden tabellarisch zusammengestellt:

#### Serie 1.

	Mol.-Gew.:	Sp. Gew. (200/40):	Mol.-Vol.:	<i>c</i>	$\chi = \psi$	$\omega$
<i>K</i> <sub>3</sub> <i>TlCl</i> <sub>6</sub> ·2 <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	570,092	2,859	199,402	0,7944	6,3089	5,0099
( <i>NH</i> <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <i>TlCl</i> <sub>6</sub> ·2 <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	506,918	2,389	242,189	0,8097	6,4004	5,0740
<i>K</i> <sub>3</sub> <i>InCl</i> <sub>6</sub> ·2 <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	480,892	2,483	193,674	0,8473	6,1882	5,0576
<i>Rb</i> <sub>3</sub> <i>TlBr</i> <sub>6</sub> ·2 <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	975,902	4,077	239,367	0,8038	6,6779	5,3677
<i>K</i> <sub>3</sub> <i>InBr</i> <sub>6</sub> ·2 <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	747,652	3,440	238,106	—	—	—
<i>K</i> <sub>3</sub> <i>TlCl</i> <sub>3</sub> <i>Br</i> <sub>3</sub> ·4½ <i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	610,652	—	—	0,7629	—	—

(Hierher die Resultate auf S. 443—445.)

Eine Prüfung der obigen Zahlenreihen zeigt folgt Beziehungen:

Die Elemente der Alkalireihe stehen mit Rücksicht auf die Molekularvolumina und Verhältnisse der molekularen Entfernungen in folgender Ordnung: *K*, *NH*<sub>4</sub>, *Rb*, *Cs*, wobei das Intervall zwischen *NH*<sub>4</sub> und *Rb* viel kleiner ist als jenes zwischen *Rb* und *Cs*. Keine einzige Reihe ist so vollständig, um die Salze dieser vier Elemente einzuschließen, sodaß die Beziehung nicht quantitativ gegeben werden kann.



## Serie 2.

	Mol.-Gew.:	Sp. Gew. (200/40):	Mol.-Vol.:	$\alpha$	$\sigma$	$\chi$	$\psi$	$\omega$
$Rb_2TiCl_6 \cdot H_2O$	570,216	3,513	462,316	0,9770	1,4388	4,7576	4,8695	7,0063
$Cs_2TiCl_6 \cdot H_2O$	664,936	3,879	471,402	0,9690	1,4324	4,8259	4,9803	7,1323
$(NH_4)_2InCl_6 \cdot H_2O$	346,200	2,284	451,842	0,9668	1,4005	4,6622	4,8223	6,7537
$Rb_2InCl_6 \cdot H_2O$	484,016	3,087	455,820	0,9725	1,4085	4,7121	4,8454	6,8247
$Cs_2InCl_6 \cdot H_2O$	575,736	3,350	471,862	0,9844	1,4033	4,9132	4,9926	7,0062
$(NH_4)_2InBr_6 \cdot H_2O$	568,500	3,167	479,624	—	—	—	—	—
$Rb_2InBr_6 \cdot H_2O$	703,316	3,409	206,344	0,9734	1,4180	5,1659	5,3071	7,5264
$Cs_2InBr_6 \cdot H_2O$	798,036	3,776	241,905	0,9803	1,3954	5,2652	5,3710	7,4932
$K_2FeCl_6 \cdot H_2O$	329,366	—	—	0,9628	1,3934	—	—	—
$(NH_4)_2FeCl_6 \cdot H_2O$	287,248	1,99	144,33	0,9749	1,4239	4,5842	4,7022	6,6955

Zum Vergleiche stellte ich obige Angaben wie folgt zusammen:

## Serie 1.

	Mol.-Gew.:	Sp. Gew. (200/40):	Mol.-Vol.:	$\sigma$	$\chi = \psi$	$\omega$
$K_3TiCl_6 \cdot 2H_2O$	570,092	2,859	199,402	0,7944	6,3089	5,0099
$(NH_4)_3TiCl_6 \cdot 2H_2O$	506,918	2,389	212,189	0,8097	6,4004	5,0740
$K_3InCl_6 \cdot 2H_2O$	480,892	2,483	193,674	0,8173	6,1882	5,0576
$K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$	570,092	2,859	199,402	0,7944	6,3089	5,0099
$K_3SbCl_6 \cdot Br_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$	610,652	—	—	0,7629	—	—
$K_3TiCl_6 \cdot 2H_2O$	570,092	2,859	199,402	0,7944	6,3089	5,0099
$Rb_3TlBr_6 \cdot 2H_2O$	975,902	4,077	239,367	0,8038	6,6779	5,3677
$K_3InCl_6 \cdot 2H_2O$	480,892	2,483	193,674	—	—	—
$K_3InBr_6 \cdot 2H_2O$	717,652	3,140	238,406	—	—	—

## Serie 2.

	Mol.-Gew.: Sp. Gew. (200/40):	Mol.-Vol.:	$\alpha$	$\sigma$	$\chi$	$\psi$	$\omega$
$Rb_2TiCl_6 \cdot H_2O$	570,216 94,702 3,513 0,366	162,316 9,104 0,9770 -0,0080	1,4388 -0,0067 0,0688 0,108	4,7576 4,8259 4,8695 0,4260	7,0063 7,1323		
$Cs_2TiCl_6 \cdot H_2O$	664,936 94,720 3,879 0,263	171,420 16,042 0,9690 0,0416	1,4324 -0,0082 0,2044 0,472	4,8259 4,9926 7,0062			
$(NH_4)_2InCl_6 \cdot H_2O$	346,200 434,816 2,281 0,806	151,842 3,978 0,9668 0,0057	1,4005 0,0080 4,6622 0,0499	4,8223 4,8654 6,7577 0,0710			
$Rb_2InCl_6 \cdot H_2O$	481,016 94,720 3,087 0,263	155,820 16,042 0,9725 0,0416	1,4085 -0,0082 0,2044 0,472	4,7121 4,9926 6,8247 0,4815			
$Cs_2InCl_6 \cdot H_2O$	575,736 94,720 3,350 0,263	171,862 16,042 0,9844 0,0416	1,4033 -0,0082 0,2044 0,472	4,9132 4,9926 7,0062			
$(NH_4)_2InBr_6 \cdot H_2O$	568,500 434,816 3,467(?) 0,242(?)	179,624(?) 26,690(?) 0,9734 0,0069	— — — —	— — — —	— — — —		
$Rb_2InBr_6 \cdot H_2O$	703,316 94,720 3,409 0,367	206,311 5,594 0,9734 0,0069	1,4180 -0,0229 0,0993 0,0639	5,1659 5,3074 7,5254 -0,0322			
$Cs_2InBr_6 \cdot H_2O$	798,036 94,720 3,776 0,367	211,905 5,594 0,9803 0,0069	1,3954 -0,0229 0,0993 0,0639	5,2652 5,3710 7,4932			
$(NH_4)_2FeCl_6 \cdot H_2O$	287,218 58,982 1,999 0,291	144,33 7,512 0,9749 -0,0084	1,4239 -0,0234 0,0780 0,1204	4,5842 4,6622 4,7022 0,0582	6,6955 6,7537		
$(NH_4)_2InCl_6 \cdot H_2O$	346,200 94,720 2,281 0,263	151,842 16,042 0,9668 0,0416	1,4005 -0,0082 0,2044 0,472	4,8223 4,9926 7,0062			
$Rb_2InCl_6 \cdot H_2O$	481,016 94,720 3,087 0,263	155,820 16,042 0,9725 0,0416	1,4085 -0,0082 0,2044 0,472	4,8223 4,9926 7,0062			
$Rb_2TiCl_6 \cdot H_2O$	570,216 94,702 3,513 0,366	162,316 9,104 0,9770 -0,0080	1,4388 -0,0067 0,0688 0,108	4,7576 4,8259 4,8695 0,4260	7,0063 7,1323		
$Cs_2InCl_6 \cdot H_2O$	575,736 94,720 3,350 0,263	171,862 16,042 0,9844 0,0416	1,4033 -0,0082 0,2044 0,472	4,9132 4,9926 7,0062			
$Cs_2TiCl_6 \cdot H_2O$	664,936 94,720 3,879 0,263	171,420 16,042 0,9690 0,0416	1,4324 -0,0082 0,2044 0,472	4,8259 4,9926 7,0062			

	Mol.-Gew.:	Sp. Gew. (200/40°):	Mol.-Vol.:	$a$	$c$	$\chi$	$\psi$	$\omega$
$(\text{NH}_4)_2\text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	346,200	2,284	454,842	—	—	—	—	—
	222,300	0,886	27,779	—	—	—	—	—
$(\text{NH}_4)_2\text{InBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	568,500	3,467	479,624	—	—	—	—	—
	222,300	0,322	50,494	—	—	—	—	—
$\text{Rb}_2\text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	484,016	3,087	455,820	0,9725	4,4085	4,7124	4,8454	6,8247
	222,300	0,416	40,043	—	—	—	—	—
$\text{Rb}_2\text{InBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	703,346	3,409	206,344	0,9734	4,4180	5,1659	5,3074	7,5254
	222,300	0,416	40,043	—	—	—	—	—
$\text{Cs}_2\text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	575,736	3,350	474,862	0,9844	4,4033	4,9432	4,9926	7,0062
	222,300	0,416	40,043	—	—	—	—	—
$\text{Cs}_2\text{InBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	798,036	3,766	244,905	0,9803	4,3954	5,2652	5,3710	7,4932
	222,300	0,416	40,043	—	—	—	—	—
$\text{K}_2\text{FeCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	329,454	—	—	0,9628	4,3934	—	—	—
	—44,936	—	—	—	—	—	—	—
$(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	287,248	—	—	0,9749	4,4239	—	—	—

Die Resultate für die verschiedenen Salze sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

				Mol.-Vol.:				Änderung in		
				$\chi$	$\psi$	$\omega$				
$\text{NH}_4$	ersetzt $K$	in	$\text{K}_3\text{TiCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12,787	0,0942	0,0942	0,0644			
$\text{Rb}$	—	$\text{NH}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,978	0,0499	0,0234	0,0710			
$\text{Cs}$	—	$\text{Rb}$	$\text{Rb}_2\text{InCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	16,042	0,2044	0,4472	0,4845			
$\text{Cs}$	—	$\text{Rb}$	$\text{Rb}_2\text{TiCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	9,104	0,0683	0,4408	0,4260			
$\text{Rb}$	—	$\text{NH}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{InBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	26,690(?)	—	—	—			
$\text{Cs}$	—	$\text{Rb}$	$\text{Rb}_2\text{InBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5,594	0,0993	0,0639	0,0322			

Die Werte von  $\chi$  und  $\psi$  zeigen eine größere proportionale Zunahme als die Werte von  $\omega$ ; das Elementarparallelepiped verlängert sich also mehr in der Richtung der  $a$ - und  $b$ -Axe, als nach  $c$ . Die Zusammenstellung zeigt, ausgenommen beim Salz  $(NH_4)_2TiBr_5 \cdot H_2O$ , dessen spezifisches Gewicht wegen der großen Zerfließlichkeit der Krystalle nicht bestimmt werden konnte, eine nahe Verwandtschaft zwischen dem Ammon- und Rubidiumsalz. Viel deutlicher tritt dies für die Verhältnisse der Längen des Elementarparallelepipeds hervor, wie die Tabelle zeigt:

	Änderung in	
	$a$	$c$
<i>Rb</i> für $NH_4$ in $(NH_4)_2TiCl_5 \cdot H_2O$	0,0057	0,0080
<i>Cs</i> - <i>Rb</i> - $Rb_2InCl_5 \cdot H_2O$	-0,0446	-0,0052
<i>Cs</i> - <i>Rb</i> - $Rb_2TiCl_5 \cdot H_2O$	-0,0080	-0,0067
<i>Cs</i> - <i>Rb</i> - $Rb_2InBr_5 \cdot H_2O$	0,0067	-0,0229

Die Axenverhältnisse zeigen hier keine regelmäßige Progression mit der Zunahme der Atomgewichte; sie sind proportional den Verhältnissen der Molekularentfernungen, da sie jedoch nicht in Einheiten gemessen sind, welche für die verschiedenen Glieder einer Reihe vergleichbar sind, so würde ein Vergleich der Unterschiede ihrer absoluten Zahlenwerte nicht zu bestimmten Folgerungen führen. Tutton fand, daß im allgemeinen mit einer Zunahme des Atomgewichtes auch die Axenverhältnisse progressiv wachsen. Jedoch kann das bei obigen Reihen nicht der Fall sein.

Beim Ersatz von  $Cl$  durch  $Br$  tritt die bedeutende Zunahme des Mol.-Vol. und der Verhältnisse der Molekularentfernung wahrnehmbar in die Erscheinung. Die folgende Tabelle vereinigt die Resultate in dieser Hinsicht.

	Mol.-Vol.:	Änderung in				
		$a$	$c$	$\chi$	$\psi$	$\omega$
<i>Br</i> für $Cl$ in $(NH_4)_2InCl_5 \cdot H_2O$	22,729?	—	—	—	—	—
<i>Br</i> für $Cl$ in $Rb_2InCl_5 \cdot H_2O$	50,494	0,0009	0,0095	0,4538	0,4617	0,7007
<i>Br</i> für $Cl$ in $Cs_2InCl_5 \cdot H_2O$	40,043	-0,0038	-0,0082	0,3520	0,3784	0,4870

Die Wirkung der Vertretung auf die Axenverhältnisse ist verhältnismäßig klein, und findet notwendiger Weise nicht im selben Sinne statt wie die Änderung des Atomgewichtes; bei der Substitution vergrößert sich das Elementarparallelepiped in allen drei Richtungen in gleichem Maße. Dies deutet auf eine derart regelmäßige Verteilung der fünf Halogene im Molekül hin, daß die Vertretung durch ein anderes Halogen die drei Krystalldimensionen in ungefähr gleichem Maße beeinflusst.

Folgende Tabelle bringt die Angaben bezüglich der dreiwertigen Metalle:



	Mol.-Vol.:	Änderung in		$\chi$	$\psi$	$\omega$
		$a$	$c$			
<i>Sb</i> für <i>Tl</i> und <i>Br</i> für <i>Cl</i> in $K_3SbCl_3Br_3 \cdot H_2O$	—	—	0,0342	—	—	—
<i>Fe</i> für <i>In</i> in $(NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O$	7,542	-0,0084	-0,0234	0,0780	0,4204	0,0582
<i>In</i> für <i>Tl</i> in $Rb_2InCl_5 \cdot H_2O$	6,496	0,0045	0,0303	0,0455	0,0244	0,4846
<i>In</i> für <i>Tl</i> in $Cs_2InCl_5 \cdot H_2O$	-0,442	-0,0454	0,0288	-0,0873	-0,0423	0,4264

In ein und derselben Reihe kann die bei der Einführung von *In* für *Fe* und von *Tl* für *In* stattfindende Änderung nicht illustriert werden, jedoch ersieht man aus obiger Tabelle, daß im großen und ganzen das Mol.-Vol. mit dem Verhältnis der Molekularentfernung zunimmt in der Richtung vom *Fe*- zum *In*-Salz und vom *In*- zum *Tl*-Salz. Die Folgen dieser Ersetzungen auf das Mol.-Vol. und das Verhältnis der Molekularentfernungen sind verhältnismäßig klein; praktisch identisch sind die Mol.-Vol. von  $Cs_2InCl_5 \cdot H_2O$  und  $Cs_2TlCl_5 \cdot H_2O$ . Im Gegensatz zur Ersetzung von *Cl* durch *Br*, wobei die Verhältnisse der Molekularentfernungen alle approximativ in ein und demselben Verhältnis zunehmen, besteht die Hauptwirkung beim Eintritt von *Tl* für *In* in einer Vergrößerung von  $\omega$ , wogegen  $\chi$  und  $\psi$  im obigen Fall abnehmen. Unabhängig von der Zunahme des Atomgewichtes ändern sich die Axenverhältnisse.

Ein Vergleich der Änderungen, welche die Ersetzungen von *Fe* durch *In* und *Tl* bewirken, mit der entsprechenden Zunahme des Atomgewichtes ist nicht gerechtfertigt, weil es sich hier um verschiedene Reihen handelt, aber nach den hierfür zur Verfügung stehenden Daten erscheint das Intervall vom *Fe*- zum *In*-Salz in krystallographischer Hinsicht größer als das vom *In*- zum *Tl*-Salz, und zwar viel größer als die Differenz der Atomgewichte erwarten ließen. In Reihe 2 ist der Unterschied zwischen *In*- und *Tl*-Salz in krystallographischer Hinsicht viel kleiner als der zwischen *Cl*- und *Br*-Salz, und im allgemeinen kleiner als der zwischen *Rb*- und *Cs*-Salz. Ich erinnere jedoch daran, daß beim Eintritt nur eines Atoms des dreiwertigen Elementes ins Molekül zu diesem zwei Atome eines einwertigen Elementes und fünf Halogenatome eintreten. Wenn irgend ein Vergleich zwischen verschiedenen Reihen in der periodischen Classification aufstellbar ist mit Hinsicht auf die Variation in den Verhältnissen der Molekülfentfernungen, dann muß ebensogut der relativen Zahl der inbegriffenen Atome Rechnung getragen werden. In der Reihe  $R_2MX_5 \cdot H_2O$  verursacht der Ersatz von *Rb* durch *Cs*, von *Fe* durch *In*, von *In* durch *Tl* ein Zunehmen der Molekulargewichte der Salze, die 94, bzw. 58, 89 oder 225 betragen, und näherungsweise im Verhältnis 6 : 3 : 6 : 15 stehen. Ein Vergleich der ver-

schiedenen, bereits betrachteten Tabellen zeigt, daß die Änderungen in den Molekularvolumina und den Verhältnissen der Molekularentfernung — mit Ausnahme des niederen Wertes der Molekularvolumenänderung zwischen *In*- und *Tl*-Salz — ungefähr proportional sind und dieselbe Reihenfolge ihrer Größe besitzen.

Von Interesse ist ein Vergleich zwischen den Winkelwerten einerseits und den Verhältnissen der Molekülientfernungen andererseits. Oben wurde gezeigt, daß die durchschnittliche Winkeländerung bei der Vertretung von *In* durch *Tl* 62', von *Fe* durch *In* 30', von *Rb* durch *Cs* 27' und von *Cl* durch *Br* 23' beträgt. Die mittleren Änderungen der Molekularvolumina und die Verhältnisse der Molekülientfernungen zeigen dieselbe Reihenfolge ihrer Größe, jedoch im umgekehrten Sinne. Die großen Winkeldifferenzen zwischen den *In*- und *Tl*-Salzen wirken einander entgegen, sodaß, obgleich ihre gesamte Wirkung das Elementarparallelepiped nach *c* zu vergrößern bestrebt ist, die Wirkung klein ist im Vergleich mit den viel bedeutenderen Winkeldifferenzen zwischen dem *Cl*- und *Br*-Salz, deren Wirkung in einer Zunahme der drei Längen des Elementarparallelepipeds besteht. Die sehr kleine Änderung des Molekularvolumens beim Ersatz von *In* durch *Tl* würde eine dichtere Anordnung dieser Atome andeuten als der Halogenatome oder der Alkalimetalle. In letzterer Hinsicht ist es bemerkenswert, daß Tutton<sup>1)</sup> in seiner Untersuchung über Doppelsulfate vom allgemeinen Typus  $R_2M(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  fand, daß die Wirkung des Wechsels zweiwertiger Metalle auf das Molekularvolumen geringer war als diejenige bei der Substitution von *Cs* für *Rb*, oder *Se* für *S*, obgleich selbst die Totaländerung des Molekulargewichtes von derselben Größenordnung in den verschiedenen Fällen sein kann. Anscheinend haben die Alkalimetalle unter den positiven Elementen die größte Wirkung auf das Molekularvolumen und die Verhältnisse der Molekülientfernungen.

Gemäß der Valenztheorie der Krystallstruktur, die Barlow und Pope<sup>2)</sup> vorschlugen, ist der Raum — oder die Wirkungssphäre —, welche die dreiwertigen Metalle einnehmen, dreimal größer als bei den Alkalimetallen oder Halogenen. Irgend eine Änderung des Molekularvolumens oder des Axenverhältnisses beim Ersatz eines Elementes durch ein anderes mit gleicher Valenzgröße und aus der gleichen Reihe der periodischen Anordnung rührt nach dieser Theorie nicht von einer Änderung des Wirkungsbereiches durch ein neues Atom her. Vielmehr muß man ein allgemeines und proportional gleiches Wachsen oder Abnehmen der Wirkungssphäre aller Atome des Moleküls annehmen. Die Resultate dieser Untersuchung sind, entsprechend der obigen Theorie, im Folgenden zusammengestellt:

1) Crystalline Structure and Chemical Constitution, 433.

2) Journ. Chem. Soc. Lond. 4906, 4675 u. ff.

Tritt *Tl* an die Stelle von *In* in einer isomorphen Reihe, so zeigt sich eine geringe Vergrößerung der Wirkungssphäre aller Atome im Molekül, hauptsächlich in der Richtung der *c*-Axe. Eine bedeutendere Erweiterung der verschiedenen Wirkungssphären findet beim Ersatz von *Rb* durch *Cs* statt; diese erstreckt sich aber hauptsächlich nach der *a*- und *b*-Axe, während die größte Ausdehnung, und zwar nahezu gleich in allen Richtungen, stattfindet, wenn *Br* das *J* vertritt. Die Influenzsphären, welche den geringsten Raum einnehmen, sollten von größtem Einflusse für die Raumwerte der übrigen Atome und des ganzen Moleküls sein.

Die Differenz, die sich bei der Formulierung der Krystallconstanten als Verhältnisse der Molekularentfernung und bezw. als Äquivalenz-Parameter ergibt, rührt von einer Verschiedenheit der Meinung her über die Beziehung von Atomgewicht zu Atomvolumen oder Wirkungssphäre. Der Ersatz eines Atoms durch ein anderes scheint entweder hauptsächlich das durch das erste Atom eingenommene Volumen zu beeinflussen und so auf die Molekularstruktur zu wirken, oder — vorausgesetzt die ersetzten und ersetzenden Elemente sind gleichwertig — alle Wirkungssphären scheinen proportional zu- oder abzunehmen. Die Tatsache jedoch, daß gewisse Richtungen in größerem Maße beeinflußt werden als andere, deutet darauf hin, daß das betreffende Element mit einer bestimmten Stellung in der Raumanordnung der Moleküle selbst besonders beeinflußt wird. Die Zusammenziehung oder Ausdehnung würde dann hauptsächlich in jener besonderen Richtung vorhanden sein. Tutton<sup>1)</sup> verglich die Structurformel  $K_2SO_4$  mit den krystallographischen Resultaten, die sich bei der Ersetzung des Alkalimetalls bezw. des Schwefelatoms ergaben. Die tatsächliche Richtungsänderung scheint von einem Volumenwechsel jenes Atoms allein herzurühren, das bei der Ersetzung beteiligt ist.

Eine Berechnung der Äquivalenz-Parameter führt, soweit diese Untersuchung betroffen wird, zu nichts Neuem. Die Äquivalenz-Parameter  $x$ ,  $y$  und  $z$  sind Multipla von  $\sqrt[3]{\frac{w}{v}}$  der Verhältnisse der Molekularentfernung  $\chi$ ,  $\psi$ ,  $\omega$ , wobei  $w$  das Valenzvolumen und  $v$  das Molekularvolumen des betreffenden Salzes sind. Doch bleibt bei Reihen mit strenger Isomorphie  $w$  constant, und in den von uns betrachteten Reihen variiert  $v$  sehr wenig.  $x$ ,  $y$ ,  $z$  sind kleiner als  $\chi$ ,  $\psi$ ,  $\omega$ , charakteristisch aber constante Teile dieser Werte. In nicht isomorphen Reihen variiert  $w$ . Dies rührt von der Substitution der Elemente oder Gruppen mit verschiedener Valenz her. Zu dieser Beziehung kann man nicht auf dem Wege der Verhältnisse der Molekularentfernung gelangen.

1) Cryst. Struct. and Chem. Const. 122.

Beim Vergleich der Verhältnisse der Molekularentfernungen und Äquivalenz-Parameter beachte man folgendes: während die Molekularentfernungsverhältnisse in einer Einheit gemessen werden, die durch die ganze Reihe constant bleibt, variiert mit jedem Salz die Einheit für die Äquivalenz-Parameter. Letztere hat eben das Valenzvolumen eines einwertigen Elementes zum Factor, das bei jeder Vertretung sich vergrößernd oder vermindernd angenommen wird, obgleich es in allen Fällen zur Einheit genommen wird. Diesem Wechsel wird bei den Äquivalenz-Parameterwerten nicht Rechnung getragen. Sie bilden eine Grundlage für den Vergleich der structurellen Anordnungen der einzelnen Elementarvolumina bei den betreffenden Salzen. Voraussetzung ist, daß nahe übereinstimmende Axenverhältnisse in den verschiedenen Fällen nicht mit verschiedenen Factoren multipliciert werden.

#### d. Die Stabilitätsbedingungen der complexen Chloride und Bromide des Indiums und Thalliums.

Die endgültigen Bestimmungen der complexen Chloride und Bromide von Indium und Thallium zeigt vollständig folgende Tabelle<sup>1)</sup>:

##### 1. Chloride.

Von Thallium:	Von Indium:
$K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ (tetragonal).	$K_3InCl_6 \cdot 2H_2O$ (tetragonal).
$K_2TlCl_5 \cdot H_2O$ (monoklin).	
$(NH_4)_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ (tetragonal).	
$(NH_4)_3TlCl_6$ (hexagonal?).	
	$(NH_4)_2InCl_5 \cdot H_2O$ (rhombisch).
$Rb_3TlCl_6 \cdot H_2O$ (wahrscheinlich monoklin).	
$Rb_3TlCl_6$ (rhombisch?).	
$Rb_2TlCl_5 \cdot H_2O$ (rhombisch).	$Rb_2InCl_5 \cdot H_2O$ (rhombisch).
$Cs_3TlCl_6 \cdot H_2O$	
$Cs_2TlCl_5 \cdot H_2O$ (rhombisch).	$Cs_2InCl_5 \cdot H_2O$ (rhombisch).
$Cs_2TlCl_5$	
$Cs_3Tl_2Cl_9$ (hexagonal).	
$Tl_3TlCl_6$	
$TlTlCl_4$	

##### 2. Bromide.

Von Thallium:	Von Indium:
$K_3Tl_2Br_9 \cdot 3H_2O$ (tetragonal).	$K_3InBr \cdot 2H_2O$ (tetragonal).
$KTlBr_4 \cdot 2H_2O$ (kubisch).	

<sup>1)</sup> Vergl. Abegg's Handb. d. anorg. Chem. III, 4, für *Tl* und *In*.



## Von Thallium:

 $(\text{NH}_4)_2\text{TlBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (kubisch). $\text{Rb}_3\text{TlBr}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (tetragonal). $\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (kubisch). $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9$  $\text{CsTlBr}_4$  (kubisch). $\text{Tl}_3\text{TlBr}_6$  $\text{TlTlBr}_4$ 

## Von Indium:

 $(\text{NH}_4)_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (rhombisch). $\text{Rb}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (rhombisch). $\text{Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  — (rhombisch).

Ein Vergleich der unter gewöhnlichen Bedingungen beständigen Salze zeigt in irgend einer besonderen Reihe bei der Atomgewichtszunahme des Alkalis eine Neigung zur Verminderung des im Salz enthaltenen Krystallwassers. In dieser Hinsicht ist das Salz  $\text{K}_3\text{InBr}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sehr unbeständig und verliert Wasser bereits bei gewöhnlicher Temperatur; dagegen sind die Krystalle von  $(\text{NH}_4)_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  äußerst zerfließlich. Darum scheinen 2 Moleküle Wasser eher mehr als das  $\text{K}$ -Salz enthalten kann. Hingegen gehört zum Bestehen des  $\text{NH}_4$ -Salzes etwas mehr als ein Molekül Krystallwasser.

Im großen und ganzen ist in der Zusammensetzung der Salze mit einer Atomgewichtszunahme des Alkalis eine Verkleinerung des Verhältnisses von  $\overset{\text{I}}{\text{RX}}$  zu  $\overset{\text{III}}{\text{RX}_3}$  verbunden. Bei den Indiumchloriden ist dieses Verhältnis kleiner als bei den Thalliumchloriden; das Gleiche gilt für die Bromide dieser Metalle. Z. B. muß man dem wohlkrystallisierten Salz  $(\text{NH}_4)_2\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  das Salz  $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gegenüberstellen. Hingegen kennt man keine den Salzen  $(\text{NH}_4)_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cs}_2\text{InBr}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entsprechenden Verbindungen des Thalliums mit gleich großen Molekularverhältnissen der Alkalihalide.  $\text{Rb}_3\text{TlBr}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bildet eine interessante Ausnahme von dieser allgemein gültigen Regel. Dieses Salz bildet sich aus Lösungen, aus denen sich zuerst Krystalle von  $\text{RbTlBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ausgeschieden haben, gerade so wie sich — jedoch mit größerer Schwierigkeit —  $\text{K}_3\text{Tl}_2\text{Br}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -Krystalle aus Lösung bilden, die zuerst  $\text{KTlBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  als Bodenkörper zeigten. Jedoch konnten weder aus  $\text{K}$ - oder  $\text{NH}_4$ -Salzlösungen irgend ein Salz dieser Reihe erhalten werden, dessen Molekularverhältnis  $\text{RX} : \text{MX}_3 = 3 : 4$ , wie dies für das Salz  $\text{Rb}_3\text{TlBr}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gilt.

Verwickelt sind die Stabilitätsbedingungen der verschiedenen Salze wegen der Variabilität der inbegriffenen Factoren. Die Löslichkeit der Alkalihalide nimmt zu in der Reihe  $\text{KX}$ ,  $\text{NH}_4\text{X}$ ,  $\text{RbX}$ ,  $\text{CsX}$ , und ist größer für  $\text{X} = \text{Br}$  als für  $\text{X} = \text{Cl}$ . Mit dem Wachsen des Atomgewichts vom

Alkali erhöht sich die Löslichkeit des Salzes vom Typus  $R_2MX_5 \cdot H_2O$ . Gleiches scheint zu gelten für die Salze  $R_3MX_6 \cdot 2H_2O$  und  $RMX_4 \cdot xH_2O$ , die isoliert wurden. Die relative Löslichkeit der verschiedenen Salze, die sich aus einer vorgegebenen Lösung ausscheiden, bestimmt nicht allein, welches Salz auskrystallisiert. Von Bedeutung sind da auch die relativen Concentrationen der verschiedenen Ionencombinationen, und Ionen vom Typus  $\overset{III}{MX}_6$ ,  $\overset{II}{MX}_5$ ,  $\overset{I}{MX}_4$  können alle in ein und derselben Lösung existieren.

Diese Tendenz zur Bildung complexer Ionen ist von besonderem Interesse im Hinblick auf die Salze der Reihe *Al, Ga, In, Tl*<sup>1)</sup>. Soweit die Untersuchung über diesen Gegenstand geführt wurde, weist sie darauf hin, daß mit einer Atomgewichtszunahme der dreiwertigen Metalle die Bildung complexer Ionen bestimmter wird. Die einzigen echten complexen Salze jedoch sind die der Thallioxalate der Alkalien; aus ihrer wässerigen Lösung kann das Thallium als Hydroxyd durch Ammoniak nicht gefällt werden. Alle anderen sogenannten complexen Salze des Thalliums und Indiums führen bei Zugabe vom Alkali zu einer quantitativen Fällung der dreiwertigen Metallhydroxyde. Ganz unlöslich sind die Hydroxyde des Thalliums und Indiums. Darum wird durch Alkali jedes freie Thallium- oder Indium-Ion aus der Lösung gefällt. Um Gleichgewicht herzustellen, müssen die complexen Ionen teilweise dissociieren, dann findet weitere Fällung statt. Da bei Überschuß des Alkalis praktisch kein dreiwertiges Ion in Lösung bleiben kann, schreitet der Prozeß so lange fort, bis die complexen Ionen vollständig zerstört sind. Wenn dann noch irgend ein freies *Tl*- oder *In*-Ion in Lösung ist, fallen alle dreiwertigen Metalle durch Zugabe von Alkali als Hydroxyde. Thallioxalatlösungen enthalten so vollständig complexe Ionen, daß eine Fällung des Thalliumhydroxyds nicht beginnt.

In allen behandelten Indiumsalzlösungen waren freie *In*-Ionen, ebenso mutmaßlich auch ein ziemlich großer Teil der complexen Ionen von verschiedenem Typus. Die Zahl der complexen Ionen in den Indiumsalzlösungen ist jedoch wahrscheinlich kleiner als in den Lösungen der Thalliumsalze. Immerhin wurde Hydrolyse weniger häufig für *In*-Lösungen festgestellt. Bei Lösungen der Thalliumdoppelsulfate findet Hydrolyse schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, bei *In*-Lösungen erst bei bedeutend erhöhter Temperatur. Viel stabiler sind die Lösungen der Chloride und Bromide, indem Hydrolyse weder in *Tl*- noch in *In*-sauren Lösungen eintritt. Augenscheinlich ist Thalliumhydroxyd eine schwächere Base als Indiumhydroxyd, und *Tl* weniger stark positiv als *In*. Je schwächer das Ion, desto eher bildet es Teile eines Complexes<sup>2)</sup>. Die größere Zahl solcher in Thalli-

1) Abegg's Handb. d. anorg. Chem. III, 4, 3.

2) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1899, 20, 453.

lösungen vorhandenen Komplexe trägt nicht bei zu den Unterschieden in der Stabilität der entsprechenden *Tl*- und *In*-Salze.

### Zusammenfassung.

1. Untersucht wurde die ditetragonal-bipyramidale Reihe, die aus den Salzen:

- a)  $K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ ,      b)  $(NH_4)_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ ,      c)  $K_3InCl_6 \cdot 2H_2O$ ,  
 d)  $Rb_3TlBr_6 \cdot 2H_2O$ ,      e)  $K_3InBr_6 \cdot 2H_2O$

besteht.

Für alle Salze sind die gesamten kristallographischen Angaben gemacht, ausgenommen für  $K_3InBr_6 \cdot 2H_2O$ , welches wegen starker Efflorescenz genaue Messungen unmöglich machte. Früher hielt man  $K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ ,  $(NH_4)_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ ,  $K_3InCl_6 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$  und  $Rb_3TlBr_6 \cdot H_2O$  für isomorph. Die Untersuchung zeigte, daß alle Salze dieser isomorphen Reihe zwei Moleküle Krystallwasser haben.

2. Untersucht wurden zuerst die Salze der rhombisch-bipyridalen Reihe:

- a)  $Rb_2TlCl_5 \cdot H_2O$ ,      b)  $Cs_2TlCl_5 \cdot H_2O$ ,      c)  $(NH_4)_2InCl_5 \cdot H_2O$ ,  
 d)  $Rb_2InCl_5 \cdot H_2O$ ,      e)  $Cs_2InCl_5 \cdot H_2O$ ,      f)  $(NH_4)_2InBr_5 \cdot H_2O$ ,  
 g)  $Rb_2InBr_5 \cdot H_2O$ ,      h)  $Cs_2InBr_5 \cdot H_2O$ .

Von diesen wurden die *In*-Salze dargestellt und quantitativ analysiert, mit der möglichen Ausnahme von  $(NH_4)_2InCl_5 \cdot H_2O$ . Die Reihe ist isomorph und ihre kristallographischen Angaben sind oben vollständig wiedergegeben, ausgenommen das Salz  $(NH_4)_2InBr_5 \cdot H_2O$ , das sehr zerfließlich ist.

3. In Würfeln kristallisieren die folgenden Salze:  $KTlBr_4 \cdot 2H_2O$ ,  $(NH_4)_2TlBr_4 \cdot 2H_2O$ ,  $RbTlBr_4 \cdot H_2O$  und  $CsTlBr_4$ . Die beiden ersten hielt man früher für rhombisch.

Kristallographische Einzelheiten des Salzes  $K_3Tl_2Br_9 \cdot 3H_2O$ , das ditetragonal-bipyridal kristallisiert, sind ebenfalls oben angegeben.

4. Die Resultate der Untersuchung über die isomorphen Beziehungen in den obenerwähnten Salzen und den Salzen  $K_2FeCl_5 \cdot H_2O$  und  $(NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O$  (die mit der zweiten Reihe isomorph sind) lassen sich wie folgt zusammenfassen:

a) Krystallhabitus: Die Alkalien stehen in der folgenden Reihe:  $NH_4$ ,  $Rb$ ,  $Cs$ . *Cl*- und *Br*-Salze sind sehr nahe verwandt. Stark unterscheiden sich die Salze von *Fe*, *In* und *Tl*.

b) Flächenwinkel: Für die Alkalien besteht die Reihenfolge:  $Rb$ ,  $NH_4$ ,  $Cs$ ;  $NH_4$ - und  $Rb$ -Salze stehen sehr nahe beieinander. Gleich groß sind die Intervalle *Cl*—*Br* und *Rb*—*Cs*. Die größte Winkeländerung zeigt sich

durch Vertretung innerhalb der Gruppe *Fe*, *In*, *Tl*; die Wirkung ist ungefähr proportional der Atomgewichtsänderung. Entgegengesetzt sind die Wirkungen beim Ersatz von *In* durch *Tl* denen beim Ersatz von *NH<sub>4</sub>* durch *Cs*, von *Cl* durch *Br*, von *Fe* durch *In*, oder von *Rb* durch *NH<sub>4</sub>*.

c) Molekularvolumina, Axenconstanten und Verhältnisse der Molekularentfernungen: Im Hinblick auf das Molekularvolumen und die Verhältnisse der Molekularentfernungen bilden die Alkalien die Reihe: *K*, *NH<sub>4</sub>*, *Rb*, *Cs*, wobei *NH<sub>4</sub>* nahe dem *Rb* steht. Vertretung beeinflusst hauptsächlich die  $\chi$ - und  $\psi$ -Werte. Eine besondere Vergrößerung in allen drei Axenrichtungen verursacht die Substitution von *Br* für *Cl*, eine Tatsache, die wahrscheinlich eine symmetrische Stellung der Halogenatome im Molekül andeutet. Innerhalb der Gruppe *Fe*, *In* und *Tl* hat Vertretung nur eine geringe Wirkung auf das Molekularvolumen und die Verhältnisse der Molekularentfernungen. Sie zeigt sich hauptsächlich bei den  $\omega$ -Werten. *In* und *Tl* sind enger miteinander verwandt als *Fe* und *In*.

In dieser Beziehung lassen die Axenconstanten auf keine endgültigen Resultate schließen.

5) In den oben betrachteten complexen Salzen des Indiums und Thalliums ist der Krystallwassergehalt um so kleiner, je größer das Atomgewicht des Alkalis ist. Auch ist das Verhältnis *RX:MX<sub>3</sub>* im Salz um so kleiner, je größer das Atomgewicht des Alkalis ist. Allgemein ist das Verhältnis *RX:MX<sub>3</sub>* bei den Indiumchloriden kleiner als bei den entsprechenden Thalliumchloriden; dasselbe gilt für die Thalliumbromide und entsprechenden Indiumbromide. Die relativen Concentrationen der complexen Ionen in Indium- und Thalliumsalzlösungen sind wichtig für die Bestimmung der Stabilität der verschiedenen Salze.

An dieser Stelle spreche ich auch Herrn Hugh Marshall, Professor an der Universität College, Dundee, in dessen Laboratorium der größte Teil dieser Untersuchung ausgeführt wurde, meinen innigsten Dank aus für die Erlaubnis der Benutzung des notwendigen Materials und für sein Interesse an der Untersuchung.

Departement of Geology and Mineralogy, University of Manitoba  
Winnipeg.



## XXVIII. Mineralogische Mitteilungen.

Von

J. E. Pogue in Washington.

(Hierzu Taf. VII, Fig. 1–3.)

### 1. Calaminkrystalle von Chihuahua, Mexico.

Ungewöhnlich vollkommene Kieselzinkerzkrystalle von Chihuahua, Mexico, im Besitz des Nationalmuseums der Vereinigten Staaten, zeigen die folgenden Formen:  $c\{001\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $e\{011\}$ ,  $i\{031\}$ ,  $s\{101\}$ ,  $t\{301\}$ ,  $u\{211\}$  und  $v\{121\}$ , letzteres nur am antilogen Pol. Die Krystalle sind klar, farblos und tafelig nach  $b\{010\}$ ; die Größe ist schwankend und erreicht als größte Dimensionen,  $11 \times 4 \times 1$  mm. Fig. 1 und 2, Taf. VII zeigt die wahre Ausbildung einzelner Krystalle; die übrigen sind im Habitus einem der beiden Typen ähnlich. An Krystallen vom ersten Typus fehlt oft die Basis; die Krystalle dieser Art sind ausgezeichnet durch ihren symmetrischen Habitus, durch die Anwesenheit von  $u\{211\}$  und eine keilförmige Ausbildung des einen Endes bei Verlängerung nach der  $a$ -Axe infolge der herrschenden Entwicklung der Brachydomen. Ähnlich sind Krystalle von Organ Mountains, Dona Ana County, New Mexico und von Altenberg. Manchmal sind die beiden Domenpaare fast gleich groß; dann erhalten die Krystalle eine quadratische Form. Der zweite Typus (Fig. 2) war nur einmal am unteren Ende ausgebildet; besonders charakteristisch ist eine scharf endigende Spitze, die etwas unsymmetrische Ausbildung und die ziemliche Länge. An einem dritten Typus mit keilförmigem oberen Ende herrschen  $s\{101\}$  und  $t\{301\}$  am Ende vor, während die Brachydomen  $e\{011\}$  und  $i\{301\}$  fast ganz verschwinden;  $b\{010\}$  ist zugleich stark vertical gestreift. Die Flächen von  $t\{301\}$  sind häufig in allen drei Fällen schwach horizontal gestreift.

## 2. Asterismus an regelmäßigen Verwachsungen von Biotit-Phlogopit-Rutil von Ottawa, Canada.

Auf regelmäßige Verwachsungen verschiedener Glimmerarten miteinander beziehen sich folgende Abhandlungen:

G. Rose, Monatsber. der königl. preuß. Akad. Berlin 1869, 339—362.

Lasaulx, Neues Jahrb. f. Min. usw. 1870, 630—635.

Lewis, Proc. Acad. Nat. Sci. Philad. 1882, 344—345. Diese Zeitschrift 10, 310.

Leidy, Proc. Acad. Nat. Sci. Philad. 1882, 34, 261.

Kunz, Am. Journ. Sci. 1884, 27, 212—216. Diese Zeitschr. 10, 312.

Bowman, diese Zeitschr. 1903, 37, 97—119.

Das Nationalmuseum der Vereinigten Staaten weist mehrfache Belegstücke für regelmäßige Verwachsungen verschiedener Glimmer auf; es sind dies: Muscovit und Biotit von Middletown, Connecticut; sechsseitige Platten von Biotit eingeschlossen in Muscovit von Buck Creek, Macon Co., Nordkarolina; rhombische Platten von Muscovit in Biotit von Custer Co., Süddakota; Verwachsungen von Muscovit und Lepidolith vom Mount Apatite, Auburn, Maine. Die Größe der verschiedenen Einschlüsse schwankt von einigen Zoll im Durchmesser bis zu mikroskopischen Dimensionen; es sind meist dünne Platten innerhalb größerer Tafeln mit gegenseitiger gesetzmäßiger Orientierung, wie man an der krystallographischen Orientierung, der Lage der optischen Axen und der Schlagfigur erkennen kann.

Verwachsungen dickerer Krystallindividuen sind weit seltener als die eben genannten Verwachsungen von Lamellen. Ein Beispiel für den ersteren Fall stellt ein Handstück von Ottawa, Canada (im amerikanischen Nationalmuseum befindlich) dar. Fig. 3, Taf. VII ist eine klinographische Projection dieses Krystalles in natürlicher Ausbildung ( $\frac{2}{3}$  nat. Größe) und stellt zugleich die obere und untere basale Fläche dar. Der punktierte Teil ist Biotit, das übrige Phlogopit. Die Krystallform entspricht dem Biotit und die auftretenden Formen  $c\{001\}$ ,  $O\{112\}$ ,  $\mu\{111\}$  und  $b\{010\}$  sind gut ausgebildet und leicht durch Messung mit dem Anlegegoniometer zu identifizieren. Der Phlogopit ist dem Biotit in den Winkeln so ähnlich, daß die Formen des eingeschlossenen Krystalles wahrscheinlich dieselben sind. Der optische Axenwinkel des Biotits ist klein, jener des Phlogopits noch kleiner; die beiden Axenebenen sind anscheinend parallel und in der Ebene  $b\{010\}$  liegend.

Vorwiegend im Phlogopit, aber auch unregelmäßig hineinragend in den Biotit sind zahlreiche winzige Nadeln eingeschlossen, welche sich meist unter  $60^\circ$  durchkreuzen und so das Aussehen eines dreieckigen Musters hervorrufen. Eine kleinere Anzahl ist senkrecht zu diesen drei Hauptrichtungen, einzelne liegen beliebig. Diese Nadeln sind außerordentlich dünn,

sodaß sie selbst bei den dünnsten Spaltblättchen einzeln in den Brennpunkt gebracht werden können.

Mit Flußsäure und Salpetersäure können die Nadeln isoliert werden. In der Flüssigkeit suspendiert gaben sie infolge ihrer großen Dünnhheit lebhaftte Farben. Die Nadeln sind gewöhnlich sehr lang; doch kommen auch Rhomben, verzerrte sechsseitige Platten, knieförmige Zwillinge usw. vor. Das Mineral ist glänzend und zeigt lebhaftte Farbennüancen. Der Pleochroismus ist gewöhnlich schwach, gelegentlich auch stärker,  $c =$  dunkelgrün bis braun,  $a =$  blaßgrau. Charakter der Hauptzone positiv; die Lichtbrechung ist bedeutend höher als 1,82 und auch die Doppelbrechung ist stark. Dünne Blättchen zeigen ausgeprägt die Erscheinung des Asterismus.

Nach all den genannten Eigenschaften ist das eingeschlossene Mineral Rutil.

Mit ähnlichen Einschlüssen und ihre mögliche Beziehung zum Asterismus beschäftigen sich die folgenden Autoren:

G. Rose, Monatsber. preuß. Akad. Berlin 1869, 339—362.

G. Tschermak, Sitz.-Ber. Akad. d. Wissensch. zu Wien 1877, 76, 125.

F. Sandberger, Neues Jahrb. f. Min. usw. 1881, 1, 258—259 und 1882, 2, 192—193.

H. Rosenbusch, Mikroskop. Physiographie 1885, 487.

A. Lacroix, Bull. soc. min. franç. 1885, 8, 99—102.

F. W. Clarke und E. A. Schneider, Amer. Journ. Sci. 1890, 40, 411—412.

A. Osann, Geol. Surv. Canada 1889, 12, 4—84.

R. Canaval, Jahrb. naturh. Mus. von Kärnten 1904, 26, 1—9.

Ich selbst untersuchte eine Reihe kanadischer Phlogopite, welche die Erscheinung des Asterismus zeigen und fand in jedem Falle Einschlüsse, welche mit den oben beschriebenen identisch sind. Es erscheint daher die Schlußfolgerung gerechtfertigt, daß der Asterismus im allgemeinen von regelmäßig eingelagerten Rutilsäulchen herrührt.

### 3. Pseudomorphosen von Markasit nach Pyrrhotin vom Teutoburger Wald.

Die älteren Angaben über Pseudomorphosen von Markasit nach Pyrrhotin sind bei J. R. Blum, Pseudomorphosen des Mineralreiches, zweiter Nachtrag 1853, 74 und vierter Nachtrag 1879, 105 zusammengestellt. Neuere Mitteilungen über solche Pseudomorphosen rühren her von

A. Lacroix, Bull. soc. min. franç. 1897, 20, 223—232.

H. A. Miers, Min. Mag. 1897, 11, 263—285.

C. Hintze, Handbuch der Mineralogie 1904, 1, 827.

Die im folgenden zu beschreibenden Pseudomorphosen stammen aus der Oxydationszone einer Eisengrube in der Kreide des Teutoburger Waldes, in der Nähe von Osnabrück. Begleiter ist Limonit, herrührend von umgewandeltem Siderit, welcher nach Haarmann<sup>1)</sup> als metasomatische Vertretung eines permischen Kalksteins zu gelten hat. Es haben zwar bereits F. Schöndorf und R. Schröder<sup>2)</sup> die Pseudomorphosen beschrieben, doch halten wir unsere kurze Mitteilung nicht für überflüssig.

Das Mineral bildet einzelne hexagonale Pyramiden, gelegentlich mit basalen Endflächen und größere unregelmäßige Massen und Krystallgruppen. Die Pyramidenflächen sind matt und rau und häufig horizontal gestreift infolge von oscillierender Combination. Die Größe der Krystalle schwankt in der größten Ausdehnung von 4—25 mm.

Nach der physikalischen und chemischen Prüfung — Farbe, Härte, Dichte, Fehlen des Magnetismus und Abgabe von Schwefel beim Erhitzen — ist das Mineral in der Zusammensetzung verschieden von Pyrrhotin und identisch mit einem Eisendisulfid, am wahrscheinlichsten mit Markasit. Nach der mikroskopischen Prüfung sind die Pseudomorphosen dicht und homogen.

Der Winkel  $(0001):(20\bar{2}1)$  konnte wiederholt angenähert gemessen werden und ergab sich zu  $63^{\circ}52'$ , bzw.  $64^{\circ}$ , während sich  $63^{\circ}32'$  für Pyrrhotin berechnet; ähnlich ergab sich  $(20\bar{2}1):(02\bar{2}1) = 52^{\circ}46'$ , bzw.  $53^{\circ}$ , berechnet  $53^{\circ}11'$ . Unter den Formen des Markasits findet man keine entsprechenden Werte, auch dann nicht, wenn man noch die Anwesenheit neuer Formen  $\{021\}$  und  $\{433\}$ , welche zusammen eine angenäherte hexagonale Pyramide bilden würden, annehmen wollte. Es liegen also wohl Pseudomorphosen von Markasit nach Pyrrhotin vor, wenn auch die Farbe des ersteren nicht sehr ausgeprägt ist.

1) Zeitschr. f. prakt. Geol. 1909, 17, 343—353.

2) Zweiter Jahresber. des niedersächsischen geolog. Vereins, Hannover 1909, 132—139.



## XXIX. Über den Datolith.

Von

H. Ungemach in Honcourt bei Weiler im Unter-Elsaß.

(Hierzu Tafel VII, Fig. 4—7.)

Die in jüngster Zeit erschienene Abhandlung über den Datolith<sup>1)</sup> veranlaßt mich, über denselben Gegenstand an gleichem Orte Verschiedenes zu veröffentlichen: einerseits nämlich eigene Beobachtungen am Datolith von Westfield (Mass.), andererseits aber einzelne Bemerkungen über Formendiscussionen und gewisse Schlüsse der eingangs erwähnten Arbeit.

Bevor ich zu meinen Beobachtungen übergehe, möchte ich zunächst über die Aufstellung des Datoliths einiges sagen. In der zu besprechenden Abhandlung ist für dieses Mineral die Rammelsberg'sche Aufstellung beibehalten, welche ja auch in den Winkeltabellen V. Goldschmidt's in Gebrauch ist und in Deutschland allgemein vorgezogen wird. Ich möchte aber hier für die Lévy-Dana'sche Aufstellung eine Lanze brechen, die nach meiner Ansicht den Vorzug verdient, und die ich deshalb sowohl in meiner Note über den Datolith von Markirch<sup>2)</sup> wie auch im Folgenden adoptiert habe, und zwar aus folgenden Gründen:

1) Die Vergleichung mit Homilit ist leichter, besonders in optischer Hinsicht (siehe Dana's System, S. 504);

2) dem Habitus der Krystalle wird besser Rechnung getragen durch die natürlichere Stellung der Hauptpyramidenzone. Die Prismenzone tritt zwar meist weniger hervor, wie Görgey und Goldschmidt hervorheben, doch ist dies ein schwacher Einwand, den letzterer Autor selbst glänzend entkräftet hat, indem er (im Index der Krystallformen) bei einer großen

1) R. Görgey und V. Goldschmidt, Über Datolith. Diese Zeitschr. 1944, 48, 619.

2) Sur la datolite de Ste. Marie, par H. Ungemach, Bull. Soc. franç. Min. 1909, 397.

Reihe von Mineralien die wichtigste hexaëdrische Zone zu einer Domenzone machte;

3) die Symbole der Formen werden einfacher; da dies von den erwähnten Autoren in Abrede gestellt wird, bedarf es eines Beweises.

Dieser Beweis könnte zunächst einfach durch Addieren der Indices aller Formen und Vergleich der Summen bei beiden Aufstellungen geschehen. Berücksichtigt man aber zuerst diejenigen 84 Formen, die als gesichert von Görgéy und Goldschmidt in ihrer Tabelle S. 651—652 aufgenommen sind, so ergibt sich die überraschende Tatsache, daß die Summe der Indices bei beiden Aufstellungen identisch ist; sie beträgt in beiden Fällen 519. Dieses Resultat, welches bei einfacher Vertauschung zweier Axen selbstverständlich wäre, ist bei ungleicher Grundform sehr bemerkenswert, wenn auch zufällig. Anders gestaltet sich die Sache, wenn wir die 27 auf S. 653 aufgestellten »unsicheren« Formen mitberücksichtigen; bei diesen ist die Summe der Lévy'schen Indices 338, die der Rammelsberg'schen 372; dies legt den Verdacht nahe, daß manche dieser Formen deshalb ausgeschaltet wurden, weil sie in der adoptierten Aufstellung zu complicierte Symbole haben, und daß andererseits Görgéy und Goldschmidt bei Anwendung der Lévy'schen Aufstellung einige »sichere« Formen als zu compliciert ausgeschieden hätten, was dann zugunsten letzterer Aufstellung bei der Zusammenzählung der Indices zum Vorschein gekommen wäre.

Entschieden wird der Vorzug der Lévy'schen Aufstellung aber erst durch Betrachtung der Tabelle der häufigsten, wichtigsten Formen (S. 654). Hier ist die Summe der Indices bei Lévy = 447; bei Rammelsberg = 466, d. h. die Lévy'schen Symbole sind die einfacheren.

Ein weiterer Beweis für die Natürlichkeit einer Aufstellung ist in der Betrachtung der Hauptzonen zu suchen. Dabei ist so viel wie möglich so zu verfahren, daß die angewandten Regeln für alle Mineralarten passen und der Willkür der geringste Spielraum gelassen wird. Deshalb dürfen auch hier nur die allgemein wichtigen Formen des in Betracht kommenden Minerals berücksichtigt werden. Freilich ist bei der Festsetzung der unteren Wichtigkeitsgrenze eine ziemliche Willkür nicht zu vermeiden; ich glaube aber, daß für den vorliegenden Fall die Tabelle, die nach Görgéy und Goldschmidt zugleich die häufigsten und größtentwickelten Formen enthält, zweckmäßig ist.

Ganz allgemein gesprochen sind die wichtigsten Zonen für alle Krystallarten diejenigen, die den drei regulären Hauptzonen entsprechen, also denjenigen, die durch die Kanten der drei kubischen Grundformen bedingt sind. Bei richtiger Aufstellung gehören die wichtigen Formen jeder Mineralart fast ausschließlich diesen Zonen an, in weitaus den meisten Fällen

alle. Außerhalb dieser Zonen fallen von allgemein wichtigen Formen nur diejenigen, deren Indices (4.2.4) sind.

Im monoklinen System sind diese Zonen neun an der Zahl, nämlich drei hexaëdrische, vier oktaëdrische und zwei dodekaëdrische. Prüft man nun die bereits herausgegriffenen 33 wichtigsten Datolithformen auf ihre Zugehörigkeit zu den neun kubischen Zonen, so findet man, daß bei Rammelsberg'scher Aufstellung fünf außerhalb dieser Zonen fallen, bei Lévy'scher Aufstellung nur zwei, und zwar  $\gamma$  {124} und  $\alpha$  {124}.

Dasselbe Resultat zugunsten letzterer Aufstellung ergibt sich bei Betrachtung der die Zonen bildenden einzelnen wichtigen Formen. Es ist nun eine Erfahrungsregel, daß die Complication einer Zone zwischen zwei Hauptformen<sup>1)</sup> nicht nach mathematischer Progression vor sich geht, nicht durch Addition der Indices zweier benachbarter Formen, sondern in der Weise, daß diejenigen Formen zunächst entstehen, deren Indexsumme die geringste ist. Wollte man in irgend einer Hauptzone, z. B. in dem Zonenstück [444, 004], durch mathematische Progression bis zu der noch ziemlich allgemein häufigen Form {445} gelangen, so müßte man eine Menge Formen als »gleich compliciert« ansehen, die tatsächlich viel seltener sind als {445}, nach dem Schema:

444								004
			442					
	223				443			
334		335		225		444		
445	557	558	447	337	338	227	445	

Setzt man im Gegenteil aus dieser Tabelle die Symbole mit steigender Indexsumme untereinander, so erhält man die Reihe:

Summe der Indices:	Formen:
3	444
4	442
5	443
6	444
7 {	{ 223
	{ 445
usw.	usw.

Die so erhaltene Reihenfolge gibt auch in allen anderen Hauptzonen und in allen Scheitelzonen ein richtiges Bild der allgemein wichtigen Formen (von vereinzelt Eigentümlichkeiten der speciellen Arten abgesehen), vorausgesetzt, daß das Axenverhältnis nicht allzu verschieden ist von 1:1:1. Wenn das Verhältniß einer Axe zu einer anderen größer

1) Als solche gelten wieder die den drei regulären Grundgestalten entsprechenden Formen, also diejenigen mit den Indices: (1.0.0), (1.1.0), (1.1.1).

als ca. 1 : 1,6 wird, so kann die Reihe der wichtigsten Formen der in Betracht kommenden Zonen in dem Sinne geändert werden, daß gleichsam zur schnelleren Ausfüllung des größeren Winkelintervalls zwischen den Endformen gewisse einfache Complicationen übersprungen werden, und daß z. B. (113) (115), (130) (150), (104) (106) wichtiger werden als (112) (114), (120) (140), (103) (105) usw.

Erscheint nun bei einem Mineral, welches einem ungleichaxigen System angehört, eine der oktaëdrischen Zonen bevorzugt durch besondere Wichtigkeit ihrer Formen, so ist es natürlicher, diese Zone zur Protopyramidenzone zu machen (vorausgesetzt, daß im monoklinen System die übliche Orientierung der schiefen Axe nicht preisgegeben wird), weil die Symbole, wenn nicht in der Miller'schen Notation, so doch in allen anderen Schreibweisen einfacher sind.

Betrachten wir nun die Tabelle der wichtigsten Formen des Datoliths, so sehen wir sofort die ganz hervorragende Bedeutung einer oktaëdrischen Zone; nicht weniger als zehn wichtige Formen gehören dieser Zone an, und zwar, in beiden Aufstellungen, folgende:

	Rammelsberg:	Lévy:
<i>L</i>	322	113
<i>n</i>	122	111
<i>δ</i>	144	221
<i>M</i>	011	110
<i>ν</i>	122	111
<i>b</i>	344	223
<i>ε</i>	111	112
<i>λ</i>	322	113
<i>μ</i>	211	114
<i>κ</i>	322	115

Daß die zweite Aufstellung für diese Zone bei weitem vorzuziehen ist, leuchtet ohne weiteres ein. Die anderen oktaëdrischen Zonen sind arm an wichtigen Formen.

Von den hexaëdrischen Zonen ist die Prismenzone in beiden Aufstellungen gleichwertig, die Klinodomenzone in der Lévy'schen Aufstellung besser, während die Orthodomenzone scheinbar anomal und schlechter als in der Rammelsberg'schen Aufstellung erscheint. Über letztere Zone siehe weiter unten.

Über die beiden dodekaëdrischen Zonen sind nicht viel Worte zu verlieren; es sei nur erwähnt, daß sie in der Lévy'schen Aufstellung bedeutend reicher entwickelt sind als in der anderen und daß deren Anomalien nur in der Unwichtigkeit der Formen {101} und {101} und in der relativen Wichtigkeit der Form {314} bestehen.



Endlich ist noch zur Feststellung der Natürlichkeit einer Aufstellung die Vergleichung der Nebenscheitelzonen, und zwar besonders derjenigen zwischen den Formen der einmal angenommenen Prismenzone und der Basis, von Wichtigkeit. Werden alle wichtigen Pyramiden in Verticalzonen geordnet, so tritt auch hier wiederum die Einfachheit der Lévy'schen Aufstellung klar zutage:

## Aufstellung nach Lévy:

314			124
	413		123
312	212		122
	411		121
	221		
	410	230	120
	417	237	127
	223		
	412		
	413		123
	414		124
	415		

## Aufstellung nach Rammelsberg:

					144
213		413			
	322	412	342	122	142
				121	
	320	410		120	
		227			
	217	417			
522		322	342	122	142
			344		164

Kehren wir nun zur Orthodomenzone zurück; in der Lévy'schen Aufstellung sind hier bei weitem die wichtigsten Formen {102} und {104}, dann {302}; die anderen in der Tabelle S. 654 aufgenommenen Formen sind: {106}, {308}, {103}, {101}, {204}. Diese Zone zeigt eine ganz auffallende Ähnlichkeit der Entwicklung mit der Makrodomenzone des Baryts, wo auch (102) (104) ganz entschieden wichtiger sind als (104) (103), wobei letztere Form oft durch {308} ersetzt wird, während {302} ebenso viel häufiger ist als {204}. Dies bringt uns dazu, die ganze Tabelle der wichtigsten Datolithformen mit derjenigen des Baryts zu vergleichen, und da ergibt sich die bemerkenswerte Tatsache, daß die beiden Tabellen im großen und ganzen dieselben Formen aufweisen, daß man bis zur 23. Datolithform gehen muß, um eine beim Baryt fehlende Form anzutreffen, daß bis dahin

alle wichtigen Datolithformen mit Ausnahme von {012}, {013} und {123} auch beim Baryt die wichtigsten sind und daß von den wichtigen Barytformen in der Datolithtabelle nur {101}, {210}, {320} und {130} fehlen. Da die Haüy'sche Barytaufstellung wohl jetzt von Allen als die einzig richtige anerkannt ist, finde ich in der eben angegebenen Tatsache eine weitere Bekräftigung der Lévy'schen Datolithaufstellung; da ja beide Mineralien bei nicht allzu stark verschiedener  $a$ -Axe eine fast identische  $c$ -Axe aufweisen.

Ich komme nun zu meinen eigenen Beobachtungen am Datolith von Westfield. Dieselben harren zum Teil schon seit drei Jahren der Veröffentlichung, und durch die inzwischen erschienene Abhandlung Görgéy und Goldschmidt's ist ihnen viel von ihrem Interesse genommen worden. Trotzdem finde ich nach drei Arbeiten über denselben Gegenstand noch manches zu ergänzen, und meine Vorgänger setzen mich dadurch, daß sie mir zuvorgekommen sind, wenigstens im Stand, mich kurz zu fassen:

Am Datolith von Westfield sind von mir an acht Krystallen 60 Formen beobachtet worden. Nicht darunter befindlich sind nur acht der von meinen Vorgängern gefundenen, nämlich:

$\mathfrak{F}\{362\}$ ,  $\mathfrak{R}\{\overline{1}26\}$ ,  $\mathfrak{R}\{454\}$ , von Görgéy und Goldschmidt beobachtet,  $m_x\{0.1.10\}$ ,  $n_y\{\overline{1}.1.10\}$ ,  $m_y\{067\}$ , von Kraus und Cook gefunden,  $\Omega\{048\}$ ,  $\varepsilon'\{\overline{1}48\}$ , von Whitlock constatirt.

Dagegen werden von mir sechs Formen als neu für den Fundort aufgestellt, nämlich:

$\psi\{204\}$ ,  $\eta\{410\}$ ,  $\mathcal{A}\{240\}$ ,  $\omega\{\overline{1}16\}$ ,  $Y_1\{\overline{1}34\}$  und  $d\{\overline{1}35\}$ ,

und neun Formen als neu für den Datolith überhaupt (davon eine unsicher):

$y\{604\}$ ,  $j\{502\}$ ,  $k\{3.0.10\}$ ,  $\varepsilon\{530\}$ ,  $\Theta\{140\}$ ,  $\Xi\{\overline{1}36\}$ ,  $I\{442\}$ ,  $\Phi\{546\}$ , . . . .,  $\{\overline{1}\overline{1}.0.2\}$ ?

Es sind also jetzt im ganzen von diesem bei weitem formenreichsten Datolithvorkommen mit Einschluß der weniger sicheren 68 Formen bekannt.

Unter diesen Formen mögen hier gleich zwei aus besonderen Gründen erwähnt werden: Die eine, typische und ziemlich häufige, wurde von Görgéy und Goldschmidt mit  $\eta\{944\}$  bezeichnet. Meiner Ansicht nach ist dieses Symbol, wie später gezeigt werden wird, correcturbedürftig und in  $\{\overline{8}11\}$  umzuändern. Die zweite Form,  $\psi\{204\}$ , die hier als für den Fundort neu angegeben ist, wurde wahrscheinlich schon von Görgéy und Goldschmidt beobachtet; sie wurde jedoch von ihnen wegen der Krümmung ihrer Flächen allem Anschein nach nur gedeutet, und zwar als  $\varphi\{101\}$ . Die Autoren sagen von diesen Flächen (S. 627), daß sie einen »einheitlichen Lichtzug liefern, in dessen mittleren Teile die Position  $\varphi\{101\}$  gelegen ist«. Bei meinen Krystallen ist keine Spur von  $\{101\}$

zu bemerken. Vielmehr fängt der Lichtzug immer erst bei der Position  $\{201\}$  an, und zwar ziemlich scharf einstellbar, um sich dann bis kurz vor Position  $a\{100\}$  auszudehnen. Auch hierüber siehe weiter unten.

Es sind, sowohl unter meinen, wie auch unter denen von Görgey und Goldschmidt gemessenen Krystallen zwei Typen wohl zu unterscheiden, zwar nicht nach dem Habitus, der großen Schwankungen unterworfen ist, sondern nach dem Auftreten gewisser typischer Formen.

Sehr charakteristisch für die Unterscheidung dieser Typen ist die Orthodomenzone.

Im ersten Typus gibt es keine steileren Domen als  $x\{102\}$  und  $\xi\{102\}$ , dagegen erscheint hier meist  $v\{103\}$ , mit oder ohne dessen Trabanten  $\S\{308\}$  und  $k\{3.0.10\}$ , auch wohl durch diese ersetzt. Diese drei Formen fehlen vollständig im zweiten Typus, während hier die sehr typische gerundete Form  $\psi\{201\}$  und die positiven  $\Pi\{101\}$  und  $\Sigma\{302\}$  auftreten. Alle negativen Domen sind zwar im ersten Typus matt, sie geben jedoch am Goniometer recht gute, wenn auch lichtschwache Signalbilder. Am zweiten Typus sind dagegen  $u\{104\}$  und  $x\{102\}$  vollständig reflexlos.

Ferner tritt als charakteristisch im ersten Typus die Form  $v\{111\}$  matt auf, welche im zweiten Typus durch die glänzenden Flächen von  $P\{332\}$  ersetzt wird. Nur im zweiten Typus treten endlich auf:  $q\{312\}$  und  $\Gamma\{314\}$  mit den untergeordneten, durch diese interessante Gruppe bedingten Formen, ferner die Formen  $\eta\{811\}$  und  $\emptyset\{546\}$ .

Nach dem vorigen kann man also die Liste aufstellen:

#### Charakteristische Formen:

1. Typus:

$k\{3.0.10\}$

$v\{103\}$

$\S\{308\}$

$v\{111\}$

2. Typus:

$\psi\{201\}$

$y\{601\}$

$j\{502\}$

$\Sigma\{302\}$

$\Pi\{101\}$

$P\{332\}$

$q\{312\}$

$\mathfrak{B}\{313\}$

$\Gamma\{314\}$

$N\{322\}$

$\chi\{534\}$

$I\{412\}$

$\eta\{811\}$

$\emptyset\{546\}$

An den Krystallen beider Typen können natürlich einzelne Formen fehlen, eine Vermischung beider Reihen tritt jedoch nie ein. Die einzige

scheinbare Ausnahme hiervon bildet Krystall VIII von Görgey und Goldschmidt, an welchem  $P\{332\}$  statt  $\nu\{111\}$  angegeben ist; dies ist so auffallend, daß es vielleicht angebracht wäre, am fraglichen Krystall zu untersuchen, ob nicht womöglich doch  $\nu\{111\}$  vorliegt.

Alle von Whitlock, sowie von Kraus und Cook untersuchten Krystalle scheinen dem ersten Typus angehört zu haben. Dagegen gehören von den Görgey und Goldschmidt'schen Krystallen nur zwei (nämlich Nr. V und VIII), und von den meinen ebenfalls nur zwei (Nr. I und II) diesem Typus an. Die anderen Krystalle aber stammen offenbar, wie schon Görgey und Goldschmidt hervorheben, aus einem anderen Hohlraum.

Die von mir beobachteten einzelnen Combinationen sind kurz folgende:

#### 1. Typus.

Den beiden Krystallen sind gemeinsam die Formen:

$c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $M\{110\}$ ,  $o\{120\}$ ,  $r\{230\}$ ,  $x\{102\}$ ,  $\S\{308\}$ ,  
 $\nu\{103\}$ ,  $t\{013\}$ ,  $g\{012\}$ ,  $m\{011\}$ ,  $n\{111\}$ ,  $\nu\{111\}$ ,  $b\{223\}$ ,  
 $\varepsilon\{112\}$ ,  $\lambda\{113\}$ ,  $\mu\{114\}$ ,  $\alpha\{124\}$ .

Außerdem zeigen:

Krystall Nr. I:  $k\{3.0.10\}^*$ ,  $\sigma\{014\}$ ,  $\kappa\{115\}$ ,  $b\{010\}$ .

Nr. II:  $l\{130\}$ ,  $u\{104\}$ ,  $\beta\{121\}$ ,  $Q\{122\}$ ,  $U\{123\}$ ,  $Y\{134\}$ ,  
 $\Xi\{136\}^*$ ,  $\lambda'\{149\}$ ,  $\mu'\{1.4.40\}$  (Taf. VII, Fig. 4).

#### 2. Typus.

Den sechs Krystallen sind gemeinsam die Formen:  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  
 $M\{110\}$ ,  $o\{120\}$ ,  $x\{102\}$ ,  $u\{104\}$ ,  $g\{012\}$ ,  $m\{011\}$ ,  $n\{111\}$ ,  $\varepsilon\{112\}$ ,  
 $\lambda\{113\}$ ,  $\mu\{114\}$ ,  $\pi\{231\}$ .

Weiter fehlen nur einem Krystall:  $k\{115\}$  (Krystall Nr. III),

$\Sigma\{302\}$  und  $t\{013\}$  (Krystall Nr. IV),

$\psi\{201\}$ ,  $q\{312\}$ ,  $\Gamma\{314\}$  (Kr. Nr. V),

$P\{332\}$  (Kr. Nr. VIII),

nur zwei Krystallen:  $\beta\{121\}$  (Kr. Nr. IV und VI),

$Q\{122\}$  (Kr. Nr. III und IV).

Folgende Formen vervollständigen das Bild der einzelnen Combinationen:

Kryst. Nr. III:  $\xi\{102\}$ ,  $s\{530\}^*$ ,  $\angle\{210\}$ ,  $\eta\{410\}$ ,  $b\{223\}$ ,  $\mathfrak{B}\{313\}$ ,  
 $T\{214\}$ ,  $\chi\{534\}$ ,  $N\{322\}$ ,  $\Phi\{546\}^*$ ,  $\eta\{811\}$ ,  $\alpha\{124\}$ ,  
 $d\{135\}$  (Fig. 5).

Nr. IV:  $\angle\{210\}$ ,  $\eta\{410\}$ ,  $b\{223\}$ ,  $\omega\{116\}$ ,  $b\{118\}$ ,  $\Phi\{546\}^*$ .

Nr. V:  $b\{010\}$ ,  $\Theta\{140\}^*$ ,  $r\{230\}$ ,  $U\{123\}$ ,  $B\{121\}$ ,  $q\{122\}$ ,  
 $i\{123\}$ ,  $\alpha\{124\}$ ,  $n\{132\}$ ,  $d\{135\}$  (Fig. 6).

Nr. VI:  $y\{601\}^*$ ,  $\Pi\{101\}$ ,  $b\{118\}$ ,  $I\{412\}^*$ ,  $\Phi\{546\}^*$ ,  $\eta\{811\}$   
(Fig. 7).



Kryst. Nr. VII:  $II\{\bar{1}04\}$ ,  $b\{040\}$ ,  $b\{\bar{2}23\}$ ,  $U\{423\}$ ,  $i\{\bar{1}23\}$ ,  $\alpha\{\bar{1}24\}$ ,  
 $\eta\{\bar{8}11\}$ ,  $\Phi\{\bar{5}46\}^*$ .

Nr. VIII:  $y\{604\}^*$ ,  $j\{502\}^*$ ,  $II\{\bar{1}04\}$ ,  $? \{\bar{1}\bar{1}.0.2\}^*$ ,  $\chi\{534\}$ .

Bei allen Krystallen sind  $x\{102\}$  und  $u\{104\}$  vollständig,  $b\{\bar{2}23\}$ ,  $\pi\{\bar{2}31\}$ ,  $\Phi\{\bar{5}46\}$  fast vollständig matt. Sie geben nur nach Befeuchten oder besser nach Bestreichen mit Collodium einstellbare Signalbilder.  $\Sigma\{\bar{3}02\}$ ,  $II\{\bar{1}04\}$ ,  $\eta\{\bar{8}11\}$ ,  $U\{423\}$ ,  $q\{\bar{1}22\}$ ,  $\alpha\{\bar{1}24\}$  sind sehr wenig glänzend, liefern jedoch ohne weiteres brauchbare Bilder.

Der kleinste und zugleich vollständigste, fast ringsum ausgebildete Krystall ist Nr. VII; er gleicht ziemlich einer facettierten Kugel von 1 cm Durchmesser. Alle anderen Krystalle erreichen wenigstens 2 cm in einer, wechselnden, Richtung.

Über die einzelnen Formen ist folgendes zu bemerken:

$k\{3.0.40\}$ , neu. An Kryst. Nr. I mit einer ziemlich breiten, halbmatten Fläche, die vorzüglich, wenn auch lichtschwach, ohne Befeuchtung reflectiert.

$\S\{308\}$ , von Görgey und Goldschmidt aufgestellt, befindet sich an Krystall Nr. I und II mit je einer sehr gut entwickelten halbmatten Fläche:

$$\begin{array}{lcl} (3.0.40):(001) & \text{gem.: } 30^{\circ}48' & \text{ber.: } 30^{\circ}51' \\ (308):(001) & \text{ } \left\{ \begin{array}{l} 36 \quad 44 \\ 36 \quad 58 \end{array} \right\} & \text{ } 36 \quad 44 \end{array}$$

$y\{604\}$ , neu, zweimal beobachtet, als gut einstellbaren Endpunkt des von  $\psi\{204\}$  bis nahe an  $\alpha\{100\}$  sich hinziehenden Lichtzuges.

$\psi\{204\}$  ist nur an Kryst. Nr. V nicht entwickelt, einem Krystall, an welchem auch  $\{312\}$  und  $\{344\}$  fehlen. An Kryst. Nr. VIII gibt die Form ein isoliertes Signalbild, und die krumme Zone fängt bei diesem Krystall erst an bei:

$j\{502\}$ , neu. — An allen Krystallen ist der Anfangspunkt ziemlich scharf, der Endpunkt nahe bei  $\alpha\{100\}$  dagegen nur an zweien einigermaßen scharf einzustellen. Der Lichtzug hat gleich am Anfang, bei  $\{204\}$  oder  $\{502\}$ , sein Helligkeitsmaximum; weiter gegen  $\alpha$  nimmt die Helligkeit allmählich ab und hört immer vor  $\alpha$  ganz auf.

$$\begin{array}{lcl} (604):(400) & \text{gem.: } 40^{\circ}52', \quad 50 \quad 4' & \text{ber.: } 40^{\circ}47' \\ (502):(400) & \text{ } 40^{\circ}47' & \text{ } 41 \quad 20 \\ (204):(400) & \text{ } 44^{\circ}27' - 45^{\circ}14' & \text{ } 44 \quad 3 \end{array}$$

$? \{\bar{1}\bar{1}.0.2\}$  ist neu, aber unsicher, da die Form an Kryst. Nr. VIII nur mit einer sehr schmalen, glänzenden Fläche auftritt, deren Symbol bei der großen Nähe an  $\alpha\{100\}$  nicht ohne weiteres als einwandsfrei erachtet werden kann:

$$(\bar{1}\bar{1}.0.2):(400) \quad \text{gem.: } 50^{\circ}22' \quad \text{ber.: } 50^{\circ}13'$$

$\eta\{410\}$  ist für den Fundort neu und wird überhaupt erst, nach Ansicht Görgey und Goldschmidt's, durch meine Messung an zwei Krystallen gesichert. An beiden mit einer ziemlich breiten, glänzenden, aber nicht ganz ebenen Fläche entwickelt:

$$\begin{array}{rcl} (100):(410) & \text{gem.: } 9^{\circ} 9' \text{ (Kryst. Nr. III)} & \\ & \text{, } 9^{\circ} 42' \text{ ( - Nr. IV)} & \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{rcl} (100):(410) & \text{gem.: } 9^{\circ} 9' \text{ (Kryst. Nr. III)} & \\ & \text{, } 9^{\circ} 42' \text{ ( - Nr. IV)} & \end{array}} \right\} \text{ber.: } 9^{\circ} 4'.$$

Der zweite, schlechtere Wert bezieht sich auf die hellste Stelle eines schwer einstellbaren, verwaschenen Reflexes,

$$(410) \text{ liegt in der Zone } [204, 22\bar{3}],$$

die an beiden Krystallen ausgeprägt ist.

$\Delta\{210\}$ , für den Fundort neu, ist an denselben zwei Krystallen mit je einer recht guten Fläche in der schön ausgeprägten Zone  $[(102)(312)(210)(54\bar{6})(11\bar{2})]$  vertreten.

$\varsigma\{530\}$ , neu, an Kryst. Nr. III mit einer tadellosen, vollständig ebenen und glänzenden Fläche ausgebildet. Daß hier  $\{530\}$  anstatt des bekannten und einfacheren  $\{320\}$  auftritt, hat wahrscheinlich die selben versteckten Ursachen, die am Datolith von Westfield in der Zone  $[344, 410]$  der Form  $\chi\{534\}$  vor  $N\{322\}$  den Vorrang verleihen:

$$(100):(530) \quad \text{gem.: } 20^{\circ} 51' \quad \text{ber.: } 20^{\circ} 50'.$$

$l\{130\}$  an einem Krystall mit einer Fläche constatiert. Bisher nur von Whitlock aufgefunden.

$\odot\{440\}$ , neu, an Kryst. Nr. V mit einer schmalen Fläche in den Zonen  $[440, 040]$  und  $[\bar{4}22, 044]$ , in letzterer schwach gewölbt:

$$(040):(440) \quad \text{gem.: } 24^{\circ} 39' \quad \text{ber.: } 24^{\circ} 30'.$$

$P\{332\}$ , von Görgey und Goldschmidt als neu für den Datolith an den meisten ihrer Krystalle beobachtet, fehlt auch an meinen Krystallen nur selten. Eine für den 2. Typus des Fundorts sehr charakteristische Form. Ihre Flächen sind durchgängig ziemlich schmal und nicht ganz glatt. Sie sind jedoch immer viel glänzender als die benachbarten Flächen von  $\{223\}$ , oder als die von  $\{\bar{4}11\}$ , an deren Stelle sie im 2. Typus erscheinen. Dadurch und durch die nicht in die Zone  $[044, \bar{4}20]$  fallende Kante mit  $\pi\{234\}$  ist  $\{332\}$  leicht von  $\{\bar{4}11\}$  ohne Messung zu unterscheiden.

$\omega\{\bar{4}16\}$ , nur mit einer schmalen Fläche gemessen, ist für den Fundort neu.

$b\{\bar{4}18\}$ , von Görgey und Goldschmidt als neu aufgestellt, wurde von mir an zwei Krystallen mit drei sehr schmalen, glänzenden Flächen gemessen.

$q\{\bar{4}22\}$ , bis jetzt nur von Westfield bekannt, nur einmal von mir als halbmatte Fläche beobachtet.

$\alpha\{\bar{1}24\}$ , nicht selten, scheint im 1. Typus häufiger und größer aufzutreten als im 2. Typus.

$n\{132\}$ , nur mit einer schmalen Fläche beobachtet.

$Y_1\{\bar{1}34\}$ , mit einer schmalen Fläche an Kryst. Nr. II aufgefunden, ist für den Fundort neu, ebenso

$d\{\bar{1}35\}$ , welches an zwei Krystallen mit sehr kleinen, aber guten Flächen auftritt. Beide Formen sind erst 1909 von mir op. cit. als neu aufgestellt worden.  $\{\bar{1}35\}$  kommt nach G6rgey und Goldschmidt auch am Lake Superior, Tamerak Mine, vor.

$\Xi\{\bar{1}36\}$ , neu, wurde an Kryst. Nr. II mit einer schmalen, aber recht deutlichen Fläche in der Zone  $[\bar{1}12, 012]$  beobachtet:

$$(\bar{1}36):(\bar{1}12) \quad \text{gem.: } 25^\circ 42' \quad \text{ber.: } 24^\circ 26'.$$

Die Ungenauigkeit der Messung rührt vom polysynthetischen Charakter des großen Krystalls her, wodurch die Reflexe der großen Flächen sehr gest6rt werden. Jedenfalls liegt hier nicht  $\{\bar{1}48\}$  vor, welches in derselben Zone sowohl von Whitlock wie von Kraus und Cook bestimmt wurde. Dagegen existieren am selben Krystall die beiden anderen von Whitlock aufgestellten, von G6rgey und Goldschmidt aber zu den unsicheren gestellten Formen:

$\lambda'\{\bar{1}49\}$  und

$\mu'\{\bar{1}4.10\}$ , beide mit einer glänzenden, schmalen Fläche. Auch hier sind die Messungen aus dem oben erw6hnten Grunde recht ungenau, zumal die Signalbilder der linienf6rmigen Flächen lichtschwach und gedehnt sind.

$$\begin{array}{lll} (\bar{1}43):(\bar{1}49) & \text{gem.: } 24^\circ \text{ approx.} & \text{ber.: } 24^\circ 27' \\ (\bar{1}44):(\bar{1}4.10) & \text{» } 46^\circ \text{ »} & \text{» } 47^\circ 42' \end{array}$$

Es konnte au6erdem die Zone  $[\bar{1}4.10, 043, 102]$  verifiziert werden.

$\pi\{\bar{2}31\}$ , mit kleinen, matten Flächen, ist eine f6r Westfield sehr charakteristische Form, die nur einem meiner Krystalle fehlt.

$I\{412\}$ , neu, ist an Krystall Nr. VI mit einer sch6nen, wenn auch schmalen Fläche in der Zone  $[312, 100]$  vertreten:

$$(412):(100) \quad \text{gem.: } 46^\circ 44' \quad \text{ber.: } 46^\circ 38'.$$

$\mathfrak{B}\{313\}$ , von G6rgey und Goldschmidt als neu aufgestellt, findet sich an einem meiner Krystalle als sehr schmale Kantenabstumpfung zwischen  $\{312\}$  und  $\{314\}$ .

$T\{21\bar{4}\}$ , zwei sehr schmale, glänzende Flächen in der Zone  $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}, 11\bar{2}]$  mit  $\xi\{40\bar{2}\}$ .

$\chi\{534\}$  und

$N\{322\}$  sind selten in der Zone  $[314, 110]$  als schmale Flächen zu beobachten.  $\{534\}$  herrscht vor.

$\phi$  {546}, neu, ist eine recht interessante häufige Form, deren ganz matte Flächen an meinen Krystallen des 2. Typus nur selten fehlen. Meist gehen sie zwar durch starke Krümmung in die der benachbarten Form  $\delta$  {223} über, und nur in zwei Fällen konnten sie unter Zuhilfenahme von Collodium ziemlich genau gemessen werden. Die Form befindet sich am Schnittpunkt einer ganzen Anzahl von Zonen, von denen hier nur diejenigen berücksichtigt seien, die sich zwischen von Westfield bekannten Formen spannen. Die drei ersten sind offenbar die wichtigsten:

- 1) [(01 $\bar{4}$ ) (12 $\bar{6}$ ) (11 $\bar{2}$ ) (54 $\bar{6}$ ) (210) (312) (102)],
- 2) [(1 $\bar{3}$ 5) (1 $\bar{2}$ 4) (1 $\bar{1}$ 3) (10 $\bar{2}$ ) (32 $\bar{4}$ ) (54 $\bar{6}$ ) (11 $\bar{1}$ ) (23 $\bar{1}$ ) (120) (011)],
- 3) [(12 $\bar{3}$ ) (22 $\bar{3}$ ) (54 $\bar{6}$ ) (100) (1 $\bar{2}$ 3)],
- 4) [(11 $\bar{4}$ ) (54 $\bar{6}$ ) (322)],
- 5) [(1 $\bar{1}$ 6) (21 $\bar{4}$ ) (54 $\bar{6}$ ) (33 $\bar{2}$ ) (122)],
- 6) [(2 $\bar{2}$ 3) (54 $\bar{6}$ ) (12 $\bar{1}$ )],
- 7) [(12 $\bar{2}$ ) (54 $\bar{6}$ ) (21 $\bar{2}$ ) (30 $\bar{2}$ ) (1 $\bar{1}$ 0) (36 $\bar{2}$ )],
- 8) [(54 $\bar{6}$ ) (10 $\bar{1}$ ) (1 $\bar{4}$ 0)].

Fig. 5 zeigt die typische Krümmung der Flächen {546} in der Zone [ $\bar{2}$ 23, 100]. Doch gerade an diesem Krystall gibt {546} in der Zone [ $\bar{1}$ 12, 240] einen ziemlich guten Reflex:

(546) : ( $\bar{1}$ 12)	gem.:	12° 38', 12° 25'	ber.:	12° 53'
(546) : (100)	>	39 46	>	38 9

Die Messungen sind bei der ungünstigen Qualität der Flächen immerhin befriedigend.

$\eta$  {811}. Diese Form kommt an meinen Krystallen viermal in der typischen Ausbildungsweise als sehr spitzes Dreieck vor. Die Flächen sind halbmatt, geben jedoch auch ohne Befeuchten einstellbare Bilder. Diese sind immer in der Zone [ $\bar{1}$ 14, 400] gedehnt und verwaschen und deshalb nicht auf mehr als 15' genau einzustellen. Trotzdem glaube ich behaupten zu können, daß dieser schon von Görgey und Goldschmidt beobachteten charakteristischen Form das Symbol {811}, nicht {911}, wie dort angegeben, gehört.

Meine Messungen sind:

(811) : (100)	gem.:	6° 3'	Mittel: 6° 0'
>	>	6 20	
>	>	6 3	
>	>	5 36	
(811) : (100)	ber.:	5 46	
(911) : (100)	>	5 8	

Eine der beiden Messungen Görgey und Goldschmidt's nähert sich übrigens mehr der Position {811} als derjenigen von {911}, {811} liegt,



außer in der Zone  $[1\bar{1}1, 100]$ , welche immer genau constatiert werden konnte, auch noch in den Zonen:

$$[(81\bar{1})(440)(454)(011)] \text{ und } [(10\bar{1})(81\bar{1})(314)].$$

Ich kehre nun zu allgemeineren Bemerkungen zurück.

Infolge der Discussion der Zonen, die nach Goldschmidt'schem Muster erfolgt ist, sind in der schon mehrfach erwähnten Abhandlung eine Reihe von Formen als »unsicher« ausgeschaltet worden. Über die Berechtigung dieser Art von Discussion möchte ich hier einiges sagen.

Durch die bekannte Methode Goldschmidt's werden zwei Sorten von Formen eliminiert: diejenigen mit complicierten Indices, und solche mit einfachen Indices, die nur durch stricte Anwendung einer sogenannten Complicationsregel ausscheiden. Schon die Rücksicht auf das Gesetz der einfachen multiplen Proportionen würde genügen, bei nur einmaliger oder sonst ungenügend gestützter Bestimmung die erste Sorte von Formen als unsicher zu kennzeichnen. Bei der zweiten Sorte aber erscheint eine Eliminierung in sehr vielen Fällen als ungerechtfertigt, aus folgenden Gründen:

1. Die Festsetzung der Knotenpunkte, Spaltungen und Transformationen ist willkürlich.

2. Die Discussion der Zonen umfaßt alle beobachteten Formen dieser Zonen, kann also nur für einen bestimmten Zeitpunkt gelten, da immer neue Formen hinzutreten und das Bild wesentlich verändern können.

3. Die angewandte Complicationsregel steht mit der Beobachtung im Widerspruch (hierüber siehe oben S. 464). So sieht man, daß in den meisten discutierten Zonen nach geeigneter Transformation die Indices  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$  auftreten, die nach der Goldschmidt'schen Regel erst bei höherer Complication erscheinen sollten, die jedoch nach der Erfahrungsregel noch zu wichtigen Formen gehören können, trotzdem aber ausgeschieden werden.

4. Die größere oder geringere Natürlichkeit der Aufstellung wird nicht berücksichtigt.

5. Die Regel selbst wird nicht streng befolgt und die aufnahmefähigen Ausnahmen sind willkürlich festgesetzt. So wird z. B. trotz nur einmaliger Beobachtung als schmale Kantenabstumpfung, trotz ganz schlechten Passens in die Reihe, die auffallende Form  $\mathfrak{R}\{454\}$  als vollgültig angenommen, jedenfalls nur deshalb, weil Goldschmidt die Form selbst constatiert hat. Deshalb, weil eine schlecht passende Form von einem anderen Forscher einmal beobachtet wurde, darf also diese Form nicht als unsicher bezeichnet werden.

Daß noch viel compliciertere Formen von Goldschmidt acceptiert werden, wenn sie von ihm beobachtet sind, beweist die Annahme der Form  $\{911\}$  (bei seiner Aufstellung  $\{\bar{1}.2.18\}$ ), trotz des ganz unregelmäßigen

Transformationsindex  $-q = \frac{1}{3}$ . Durch einen eigenartigen Zufall ist nun aber gerade diese Form unrichtig oder wenigstens sehr unsicher bestimmt.

Durch meine Ausführungen im speciellen Teile dieser Arbeit glaube ich folgende »unsichere« Formen rehabilitiert zu haben:

$\eta \{440\}$ , von Dana,

$\lambda' \{149\}$  und  $\mu' \{1.4.10\}$ , von Whitlock aufgestellt.

Ich möchte nun gern zwei andere Formen in Schutz nehmen, die von mir an den Markircher Krystallen vor anderthalb Jahren aufgestellt und von Görgey und Goldschmidt als unsicher verbannt wurden. Es sind dies  $M_1 \{231\}$  und  $e \{1.5.10\}$ .

$\{231\}$  ist allerdings nur einmal beobachtet worden, aber mit einer ganz vorzüglichen Fläche, deren Zonenverband mit dem stärksten Fuess'schen Ocular genau festgestellt werden konnte. Nur die geringe Ausdehnung an dem sehr kleinen Krystall (0,8 mm max.) verhinderte das Auftreten eines Signalbildes. Die Schimmermessung war jedoch verhältnismäßig sehr genau auszuführen. Was die Discussion der Form in der Arbeit Görgey und Goldschmidt's anbetrifft, so ist nicht einzusehen, weshalb in den beiden Zonenstücken  $M \{140\}$ ,  $m \{011\}$  und  $M \{110\}$ ,  $m \{01\bar{1}\}$ , welche doch beide genau dieselben Formen, nur mit entgegengesetztem Vorzeichen, enthalten, im einen Fall  $\pi \{23\bar{1}\}$  als normal, im andern  $M_1 \{231\}$  als anormal figuriert.

Mit  $e \{1.5.10\}$  verhält es sich so: diese Form ist in Markirch bei einem Typus häufig, gibt aber meist nur verwaschene Reflexe, trotzdem die Flächen glänzender sind als die von  $\alpha \{124\}$ . Hier ist es das regelmäßige Auftreten bei schlechter Oberflächenbeschaffenheit, das bei genügender Übereinstimmung von Messung und Rechnung mir die Form als gesichert erscheinen ließ. Bei der Discussion (S. 637) der Zone  $[p = q]$  wird sie jedoch als unsicher ausgeschaltet, obgleich in derselben Zone die Formen 148,  $\bar{1}48$  und 548, mit ebenso complicierten Transformationsindices, angenommen werden. Ich weise auch auf die Zone  $[+\frac{1}{2}p]$  hin, wo die Form  $R \{454\}$  durch »Zoneneinschneiden« gerechtfertigt wird, was ja wohl für  $\{1.5.10\}$  nicht schwer sein dürfte, da die Form am Schnittpunkt der Zonen:

$$\alpha \varepsilon [(\bar{1}24) (\bar{1}12)], r k [(\bar{2}30) (\bar{1}15)], \lambda g [(\bar{1}13) (0\bar{1}2)] \text{ und } q\mu [(\bar{1}22) (\bar{1}\bar{1}4)]$$

auftritt<sup>1)</sup>.

Zum Schluß möchte ich mir erlauben, die Autoren der letzten Arbeit über Datolith auf die Gefahren aufmerksam zu machen, zu großes Gewicht auf die ja sonst ziemlich bequeme Buchstabenbezeichnung der Formen zu legen. Die Leichtigkeit, mit der bei Anwendung verschiedener Alphabete Druckfehler entstehen, und die äußerst schwierige Correctur machen es

1) Im Projectionsbilde S. 649 ist  $e \{1.5.10\}$  auf der verkehrten Seite der Mittelzone  $ab$  eingetragen, als negative Form, während sie in Wirklichkeit positiv ist.

beinahe unmöglich, fehlerfreie Tabellen und Listen zu publicieren. In der großen Combinationstabelle ihrer Abhandlung habe ich mich auf die Controlle der von mir aufgestellten neun Combinationen beschränkt, und finde folgendes zu corrigieren:

Combination Nr. 59, zu streichen:  $Y_1$  und  $M_1$ .

» » 64, » ersetzen:  $\alpha$  durch  $\Delta$ , hinzuzufügen:  $\lambda$ .  
 » » 62, » »  $x$  »  $u$ .  
 » » 63, » »  $\mathcal{J}$  »  $\mathcal{D}$ .  
 » » 64, » »  $\mathcal{J}$  »  $\mathcal{D}$ , hinzuzufügen:  $\lambda$ ,  
 » streichen:  $\kappa_1$ .

Auch sonst im Text und in den Figuren sind leider sehr oft die Buchstaben vertauscht; ich hebe nur die böse Verwirrung hervor, die der Buchstabe  $f$  angerichtet hat:

Statt  $f$  ist zu lesen:  $\mathfrak{F}$ : S. 626, Zeilen 4 und 12;  
 » 628, Zeile 16 v. u. und  
 » 4 der Tabelle (dreimal);  
 Taf. VIII, Fig. 7 und Fig. 9;  
 » IX, » 12a » 12b;  
 »  $f$  » » »  $\mathfrak{F}$ : S. 626, Zeilen 15 und 18 (zweimal);  
 »  $\mathfrak{F}$  » » »  $f$ : » 635, Zeile 24;  
 »  $f$  » » »  $f$ : » 638.

Wichtigere Druckfehler sind folgende:

Statt 324 ist zu lesen: 322: S. 622, 629, 634, 632, 633;  
 » 524 » » » 522: » 622, 632;  
 » 784 » » » 782: » 653, Tabelle, Form Nr. 15;  
 » 984 » » » 982: » 653, » » » 23;  
 » 162 » » » 163: » 625, Zeile 6.

Die Form  $d\{562\}^1$ , welche auf S. 630, Zeile 12 Dürrfeld zugeschrieben ist, wurde in Wirklichkeit von diesem Autor nicht beobachtet; vielmehr wurde sie von mir loc. cit. als neu aufgestellt, was übrigens in der Tabelle S. 652 richtig registriert ist.

Eine Correctur verlangt auch die Combination Nr. 288, S. 648, die unbegreiflicher Weise unter diejenigen gestellt wurde, deren Fundort unbekannt ist. Da Lacroix die Combination nicht als solche angibt, müßte sie mit Einschluß der anderen von ihm am Markircher Datolith festgestellten Formen lauten: »  $acgm\alpha Mn\epsilon\lambda\alpha\beta$ , Gesamtform« und S. 643 als Combination 57 bis eingeschaltet werden.

1) Hier und im Folgenden sind, zum leichteren Vergleich mit dem Original, die Rammelsberg'schen Zeichen allein benutzt.

Ferner vermißt man in der Arbeit Görgey und Goldschmidt's zwei wichtige Combinationen am Haytorit, nämlich die des problematischen Zwillings von Miller (in Philipps Mineralogy), welcher die sonst nirgends gefundene und von Görgey und Goldschmidt nicht erwähnte Form  $\psi_0\{113\}$  aufweisen soll, und die von Greg und Lettsom gegebene Combination: *mgc Mn ext au φ γ ο κ μ*.

Eine weitere Lücke ist diejenige der zwei von Dana (System, V<sup>th</sup> edition S. 381) figurirten Combinationen von Isle Royale (Fig. 357, 358), welcher Fundort im Verzeichnis Görgey und Goldschmidt's überhaupt fehlt.

Höchst wichtig aber wäre eine discutierende Vergleichung dieser Dana'schen Figur 357 mit der Figur Des Cloizeaux Nr. 209 gewesen. Es hätte sich nämlich ergeben, daß beide Figuren zweifellos einen und denselben Krystall darstellen, mit dem Unterschied, daß ihn Dana richtig, Des Cloizeaux aber verkehrt stellt. Dasselbe Versehen ist letzterem Forscher bei der Aufstellung der von ihm (Manuel, T. I, S. 470) angegebenen Combination von Newhaven passiert, übrigens auch ein von Görgey und Goldschmidt nicht registrierter Fundort. Offenbar sind bei beiden Combinationen *a*- und *c*-Axe vertauscht und die Formen:

$\eta\{612\}$ ,  $\chi\{611\}$ ,  $\gamma\{421\}$ ,  $\vartheta\{212\}$ ,  $w\{123\}$ ,  $o^{\dagger}\{604\}$  und  $d^{\dagger}\{444\}$  der fehlerhaften Aufstellung Des Cloizeaux's, welche ins Rammelsberg'sche übersetzt heißen:

$A\{312\}$ ,  $Z\{311\}$ ,  $\gamma\{221\}$ ,  $\iota\{112\}$ ,  $Y\{223\}$ ,  $p\{301\}$  und  $f\{241\}$ , sind in:  $\Gamma\{213\}$ ,  $q\{113\}$ ,  $n\{122\}$ ,  $u\{211\}$ ,  $\lambda\{322\}$ ,  $s\{103\}$  und  $\beta\{142\}$  zu verwandeln.  $A$ ,  $\gamma$  und  $\iota$  sind sonst gesichert; die Formen  $Z\{311\}$ ,  $Y\{223\}$ ,  $p\{301\}$  und  $f\{241\}$  sind aber im Görgey und Goldschmidt'schen Verzeichnis der sicheren Formen aufgenommen, woraus sie meiner Ansicht nach sämtlich zu streichen sind.  $Z\{311\}$  ist sonst nur einmal von Lüdecke von Andreasberg angegeben, aber in einer formenarmen höchst verdächtigen Combination;  $Y\{223\}$  und  $f\{241\}$  sind ein oder zweimal von Philipps (1823!),  $p\{301\}$  einmal von Hausmann (1810!) beobachtet. In allen diesen Fällen ist eine Axenverwechslung, wie sie, ohne von anderen zu reden, sogar einem Des Cloizeaux passieren konnte, auch bei diesen Forschern sehr wahrscheinlich.

Endlich ist noch zu erwähnen, daß sowohl im Literaturverzeichnis wie überhaupt in der Arbeit Görgey und Goldschmidt's eine wichtige Quelle übersehen wurde, nämlich:

1883. Th. Liweh, Datolith von Terra di Zanchetto, bei Bologna; diese Zeitschr. 7, 569.

Es ist dies die erste Bearbeitung des von Brugnatelli fünf Jahre



später eingehend beschriebenen Vorkommens von Serra dei Zanchetti, wobei letzterer Autor die verkehrte Aufstellung Liweh's richtig stellt. Unter Berücksichtigung der Liweh'schen corrigierten Angaben ist in der Arbeit Görgy und Goldschmidt's folgendes zu verändern:

Tabelle S. 654, Form Nr. 32; Autor: Bombicci-Liweh (statt Brugnatelli); Jahr: 1882—83.

S. 630, Zeile 9 v. u., hinzuzufügen: außerdem von Liweh beobachtet:  $H\{\bar{1}62\}$  und  $w\{\bar{3}14\}$ .

S. 653, Tabelle der unsicheren Formen, hinzuzufügen:  $\{9.10.10\}$  und  $\{230\}$  usw.

### Zusatz.

Welche Vorsicht die krystallographische Behandlung des Datoliths erheischt, geht schon wieder aus einer vor kurzem in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit Palache's (1910, 47, 576) hervor. Dieser doch gewiß erprobte Forscher gibt für den Datolith von Franklin Furnace, a. a. O. S. 583, eine Reihe von Formen an, die höchst seltsam und wenig glaubwürdig erscheint. Es scheint mir auch unzweifelhaft, daß ein Versehen vorliegt, und zwar in dem Sinne, daß Palache seine Krystalle so aufstellt, wie es Dana tut, also mit  $M$  als Grundprisma, daß er aber auf diese Aufstellung das Axenverhältnis von Rammelsberg anwendet, wobei zwar die  $a$ -Axe unverändert bleibt, die  $c$ -Axe aber halb so groß wird. Ein solches Versehen liegt ja beim Datolith sehr nahe, da die Winkel in den beiden Zonen  $[004, 100]$  und  $[100, 010]$  innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen und zugleich der Winkel  $\beta$  nur selten scharf von einem rechten zu unterscheiden ist.

Die von Palache in der Weise erhaltenen Symbolzahlen wurden dann mit der Zusammenstellung der Formen (nach Rammelsberg's Aufstellung) in Hintze's Handbuch verglichen und mit den dort angewandten Buchstaben bezeichnet. Nach dem eben gesagten sind Palache's Formen (unter Verdoppelung des letzten Index), in Lévy'scher Aufstellung wie folgt zu lesen (der eingeklammerte Buchstabe ist derjenige Palache's, der andere der von Görgy und Goldschmidt adoptierte):

$(a)a\{100\}$ ,  $(e)t\{013\}$ ,  $(x)x\{102\}$ ,  $(\gamma)n\{111\}$ ,  $(\varepsilon)\varepsilon\{\bar{1}12\}$ ,  $(f)\beta\{121\}$ ,  
 $(k)C\{\bar{1}25\}$ .

$(c)c\{001\}$ ,  $(M)g\{012\}$ ,  $(I)\S\{308\}$ ,  $(A)A\{112\}$ ,  $(\alpha)\nu\{\bar{1}11\}$ ,  $(j)U\{123\}$ ,  
 $(g)M\{110\}$ ,  $(o)m\{011\}$ ,  $(\varphi)\psi\{104\}$ ,  $(\delta)W\{114\}$ ,  $(Q)Q\{122\}$ ,  $(d)D\{133\}$ ,  
 $(m)o\{120\}$ ,  $(q)\{702\}^*$ ,  $(\zeta)\xi\{\bar{1}02\}$ ,  $(Y)\lambda\{\bar{1}13\}$ ,  $(u)\iota\{\bar{2}12\}$ ,  $(k')\{4.7.10\}^*$ ,

Infolge seines Versehens sieht Palache fünf von seinen Formen für neu an, nämlich die in obiger Tabelle fett gedruckten, unter welchen die

in Franklin Furnace constante Form  $(d)D$  sich befindet. Diese sowohl wie  $(k)C$  waren bereits bekannt, während eine dritte Form,  $(I)\mathfrak{G}$ , kurz nachher von Görgey und Goldschmidt als neu beschrieben wurde. Wirklich neu sind demnach nur  $(g)$  und  $(k)\{4.7.10\}$ . Letztere Form ist besonders interessant, weil sie die von mir soeben verteidigte Markircher Form  $e\{4.5.10\}$  in gewisser Beziehung bestätigt. Beide Formen befinden sich am Schnittpunkte von je zwei Zonen, die alle durch  $g\{012\}$  gehen und deshalb in der gnomonischen Projection paarweise parallel sind, nämlich:

$$\begin{aligned} &(0\bar{1}2)(11\bar{4})(4.7.10)(122)(130)(01\bar{2}) \\ &(012)(123)(4.7.10)(111)(210)(10\bar{1})(2\bar{1}\bar{4})(1\bar{1}3)(1\bar{2}\bar{5})(0\bar{1}\bar{2}) \text{ und} \\ &(0\bar{1}2)(\bar{1}13)(\bar{4}.5.10)(\bar{1}21)(\bar{1}3\bar{1})(01\bar{2}) \\ &(012)(124)(\bar{4}.5.10)(\bar{1}12)(\bar{2}12)(100)(2\bar{1}\bar{2})(1\bar{1}\bar{2})(1\bar{2}\bar{4})(0\bar{1}\bar{2}) \end{aligned}$$

Die beiden Formen stehen sich symmetrisch auf beiden Seiten der Prismenzone gegenüber, und zwar auf der Zone  $(4.5.\bar{1}0)(230)(4.7.10)$  in beinahe gleicher Entfernung von  $r\{230\}$ .

Die Formenreihe Palache's ist nach der Umdeutung durchaus normal, mit einer Ausnahme: das Vorhandensein der sehr seltenen Form  $W\{11\bar{4}\}$  bei Abwesenheit der sehr häufigen  $\mu\{\bar{1}1\bar{4}\}$ . Sollte nicht vielleicht ein Druckfehler vorliegen?

# XXX. Über Rotnickelkies von Riechelsdorf.

Von

V. Dürrfeld in Straßburg i./Els.

(Mit 1 Textfigur.)

Der Riechelsdorfer Rotnickelkies ist öfters Gegenstand der Untersuchung gewesen. Breithaupt beschrieb eine Stufe mit halbkugelig zusammengehäuften Krystallen, die er zuerst<sup>1)</sup> als Combination einer rhombischen Pyramide mit einem zugehörigen Brachydoma deutete; außerdem zeigten die Krystalle noch ein stark gestreiftes, nicht zu bestimmendes Makrodoma. Den Winkel (Normalenwinkel) der Pyramide zum Brachydoma bestimmte er zu  $46^{\circ} 35'$ , den des Brachydomas (über die Basis) zu  $60^{\circ} 16'$ . Später<sup>2)</sup> sah er die Krystallform als hexagonal an, und faßte das Brachydoma als Prisma (*m*) auf; er bestimmte noch eine Pyramide von der Polkante  $52^{\circ} 28'$  und Basiskante  $55^{\circ} 42'$ . Diese Pyramide nahm er schließlich<sup>3)</sup> als Pyramide  $2P$  an und die früher mit der halben Basiskante von  $46^{\circ} 35'$  gemessene als Pyramide  $P(x)$ . Für das Axenverhältnis berechnet sich so:  $a:c = 1:0,8494$ .

Kenngott<sup>4)</sup> beschrieb eine Stufe mit »undeutlich verwachsenen Krystallen«, die ihn an die Kalkspatcombination  $\{10\bar{1}0\} \cdot \{01\bar{1}2\}$  erinnerten; er beobachtete auch Berührungszwillinge mit der Fläche eines spitzeren Rhomboëders als Verwachsungsfläche.

Zu Anfang der 70er Jahre des letzten Jahrhunderts sammelte Herr Prof. Bücking in Riechelsdorf eine Stufe Rotnickelkies mit deutlich erkennbaren Krystallen, die er mir zur Bearbeitung freundlichst überließ. Bezüglich des Vorkommens theilte mir Prof. Bücking mit, daß sich in Riechelsdorf der krystallisierte Rotnickelkies in concretionären Zusammenhäufungen

1) Schweigg. Journ. Chem. Phys. 1833, 68, 444.

2) Journ. f. pr. Chemie 1835, 4, 266.

3) Pogg. Ann. 1840, 51, 545.

4) Übers. min. Forsch. 1858, 240.

eingewachsen im Kupferschiefer und Weißliegenden (Sanderz) findet, besonders an der Grenze dieser beiden Gesteine, der sogenannten »Schwarte« der Bergleute, und in der Nähe der Kobaltrücken mit derbem Rotnickelkies.

Die bis 5 mm großen Krystalle sitzen auf derbem Rotnickelkies dicht zusammengedrängt; sie sind zum Teil mit einem dünnen Überzug von Kupferkies bedeckt, der sich mit dem Messer leicht absprengen läßt. Infolge des Überzuges erscheinen manche der sonst glänzenden Flächen des Rotnickelkieses matt. Eigentümlich ist die Art ihrer Aufwachsung: Nach der Aufstellung, die ich den Krystallen gegeben habe und die ich weiter unten begründen werde, sind sie sämtlich mit einer Fläche von  $\{11\bar{2}0\}$  aufgewachsen; es ist daher das Ende der Hauptaxe nie frei entwickelt.

In der Prismenzone zeigen die Krystalle häufig ein dihexagonales Prisma, dessen spitzen Winkel (über  $\{11\bar{2}0\}$ ) ich im Mittel zu  $47^{\circ}30'$  gemessen habe; das Symbol wäre demnach  $\{71\bar{8}0\}$ , für das die Berechnung  $46^{\circ}50'$  ergibt. Seltener erscheint die Fläche eines hexagonalen Prismas, das ich als Prisma erster Art genommen habe. Von Endflächen sind nur Pyramiden erster Stellung ausgebildet, und zwar wesentlich drei. Die besten Reflexe geben die Flächen der mittleren dieser drei Pyramiden, die ich daher zur Herleitung des Axenverhältnisses benutzte. Der Winkel von dem dihexagonalen Prisma zu dieser Pyramide wurde zu  $31^{\circ}53'$  gemessen. (Grenzwerte:  $31^{\circ}46' - 32^{\circ}$ .) Für das Axenverhältnis ergibt sich der Wert:  $a:c = 1:1,4262$ ; nimmt man diese Pyramide als Primärpyramide, so lauten die Zeichen der beiden andern Pyramiden:  $\{10\bar{1}2\}$  und  $\{30\bar{3}4\}$ .

Das so berechnete Verhältnis:  $a:c = 1:1,4262$  läßt sich nur mittels complicierter Symbole auf das aus den Winkelwerten von Breithaupt berechnete  $a:c = 1:0,8494$  zurückführen. Dagegen stimmt es vorzüglich, wenn man mit Groth<sup>1)</sup> die Breithaupt'sche Pyramide  $P$  als solche zweiter Stellung annimmt. Für diese lautet das Axenverhältnis  $a:c = 1:0,9462$ ; es ist daher  $a:\frac{2}{3}c = 1:1,4193$ . Die hier beschriebenen Krystalle zeigen also, unter Zugrundelegung des Groth'schen Axenverhältnisses  $a:c = 1:0,9462$ , vorherrschend Pyramiden erster Stellung, deren Symbole wären:  $\{30\bar{3}4\}$ ,  $\{30\bar{3}2\}$ ,  $\{90\bar{9}2\}$ .

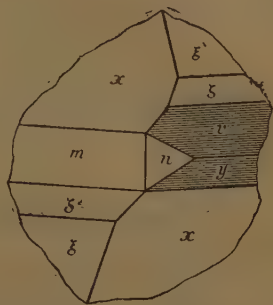
Nun ist aber die Ausbildung einer Anzahl Krystalle derart, daß man besser tut, sie ins rhomboëdrische System zu stellen. Die Pyramide  $\{30\bar{3}4\}$  ist, da ihre Flächen in den abwechselnden Sextanten verschieden groß ausgebildet sind, als positives und negatives Rhomboëder entwickelt. Das positive Rhomboëder  $\alpha\{30\bar{3}4\}$  ist in der Reihe der positiven Rhomboëder meist allein vorhanden, zuweilen tritt noch  $\gamma\{90\bar{9}2\}$  hinzu, aber niemals  $\alpha\{30\bar{3}2\}$ , während die negativen Rhomboëder alle drei ungefähr in

1) Tab. Übers. 1874, 76; 1882, 15; 1889, 17; 1898, 20. Phys. Kryst. 1894, 462.



gleicher Größe erscheinen. In der Prismenzone ist auch  $m\{10\bar{1}0\}$  ausgebildet und zwar allem Anschein nach als trigonales Prisma. Das spräche zugleich für eine Hemimorphie, also für die Zugehörigkeit der Rotnickelkieskrystalle zur ditrigonal-pyramidalen Klasse, wie sie Groth für die ganze Gruppe annimmt (vergl. Figur).

Unsere Krystalle besitzen also folgende Formen:  $r\{10\bar{1}0\}$ ,  $n\{17\bar{8}0\}$ ,  $x\{30\bar{3}4\}$ ,  $\xi\{03\bar{3}4\}$ ,  $y\{90\bar{9}2\}$ ,  $v\{09\bar{9}2\}$ ,  $\zeta\{03\bar{3}2\}$ . Vereinzelt findet man noch eine Pyramide II. Stellung  $\{11\bar{2}4\}$ . Krystalle, an den  $\{17\bar{8}0\}$  vollflächig in der Prismenzone entwickelt ist und in allen Sextanten sämtliche Rhomboëder gleichartig entwickelt sind, sehe ich als Zwillinge nach  $\{10\bar{1}0\}$  an. Ich beobachtete einige Krystalle dieser Ausbildung und ferner einen Berührungszwilling; Verwachsungsfläche ist eine Fläche einer flachen Pyramide II. Stellung. Eine genauere Bestimmung war bei der ungünstigen Art der Aufwachsung des Krystalls unmöglich. Kenngott (a. a. O. 210) beobachtete Berührungszwillinge, bei denen die Verwachsungsfläche die Fläche eines spitzeren Rhomboëders ist.



Die Flächen von  $\zeta\{03\bar{3}2\}$  sind gewöhnlich schön glänzend; die von  $y\{90\bar{9}2\}$  und  $v\{09\bar{9}2\}$  zeigen eine starke horizontale Streifung infolge Alternation mit einem steilen Rhomboëder, das dem Zeichen  $m\{10\bar{1}0\}$  nahe kommt. Zuweilen tragen die Flächen von  $n\{17\bar{8}0\}$  eine verticale Streifung.

Die von mir gemessenen Winkel sind folgende:

	Gemessen:	Berechnet:
$(17\bar{8}0):(17\bar{8}0)$	$= 47^{\circ}30'$	$46^{\circ}49'36''$
$(17\bar{8}0):(03\bar{3}2)$	34 53	—
$(03\bar{3}2):(09\bar{9}2)$	20 20	19 49 27
$(03\bar{3}2):(30\bar{3}4)$	47 3	47 45 43
$(10\bar{1}0):(11\bar{2}4)$	54 0 (Schimmermessung)	53 24 49
$(03\bar{3}2):(03\bar{3}4)$	47 48	49 45 53

Aus der verhältnismäßig guten Messung des Winkels  $(17\bar{8}0):(03\bar{3}2)$  leitet sich das Axenverhältnis  $a:c = 1:0,9508$  ab, was mit dem von Groth berechneten  $a:c = 1:0,9462$  ziemlich gut übereinstimmt.

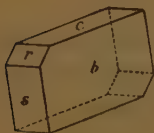
## XXXI. Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

### 1. V. Dürrfeld (in Straßburg i./Els.): Rotnickelkieskrystalle von Freiberg i. S.

Vor kurzem erhielt ich von meinem Freunde Jahn aus Altenburg (S.-A.) eine Erzstufe von der Grube Himmelsfürst bei Freiberg i. S., die er im Herbst 1910 dort erworben hatte. Dieselbe zeigt Proustit, zum Teil in schönen Krystallen und derben Rotnickelkies, beide reichlich mit kleinen Knöllchen von Nickelblüte bedeckt. Bei genauerem Zusehen erkennt man auf dem derben Rotnickelkies eine Anzahl winziger Krystalle von 0,5—4 mm Größe. Diese Rotnickelkieskrystalle besitzen die Form eines Dihexaëders, dessen Flächen parallel den Basiskanten gestreift erscheinen. Die geringe Größe der Krystalle, sowie die matte Beschaffenheit der Flächen gestatteten keine genauere Bestimmung der Form. Die Krystalle sind meist aufgewachsen mit einer Fläche von  $\{11\bar{2}0\}$ . Rotnickelkieskrystalle von Freiberg i. S. sind äußerst selten, was schon Frenzel<sup>1)</sup> hervorhebt. Er beobachtete Krystalle  $\{40\bar{1}0\}$  .  $\{40\bar{1}1\}$  von Himmelsfürst (Sieben Planeten) und Emanuel-Erbstolln zu Reinsberg. Seither sind meines Wissens keine Rotnickelkieskrystalle von dort beschrieben worden.

### 2. Derselbe: Über Heulandit von Oberstein.

Im Centralblatt für Mineralogie (1911, 464—466) beschreiben M. Seebach und R. Görgen eine Anzahl Mineralien von Oberstein, darunter auch Heulandit und Baryt, die für diesen Fundort als neu bezeichnet werden. Dies veranlaßt mich, auf eine Notiz aufmerksam zu machen, in der schon beide Mineralien als Drusenminerale des basaltischen Melaphyrs von Oberstein aufgeführt sind. Diese findet sich bei A. Leppla in den Erläuterungen zu Blatt Oberstein der geologischen Karte von Preußen (Berlin 1898), S. 41.



Dort wird noch besonders der Heulandit angeführt, der von Herrn Al. Hahn in Idar untersucht wurde. Herr Hahn war so liebenswürdig, mir die Resultate seiner Untersuchung, die er im Winter 1893/94 im mineralogischen Institut der Universität München ausführte, zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche. Nach Hahn ist der genauere Fundort der untersuchten Kryställchen Mambächel bei

<sup>1)</sup> Mineralog. Lexikon f. Sachsen, Leipzig 1874.

Baumholder, in der Luftlinie etwa 8 km südsüdöstlich von Oberstein, wo sie Herr Prof. Dr. Leppla im Sommer 1892 gesammelt hatte; die Originale befinden sich in der Sammlung der königl. geologischen Landesanstalt in Berlin. Der Fundort gehört derselben Melaphyrdecke an wie das Vorkommen zwischen Idar und Oberstein.

Herr Hahn teilt mir über die Messungen am Heulandit folgendes mit: Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $s\{\bar{1}01\}$ ,  $r\{102\}$  (vergl. Figur S. 480).

	Gemessen:	Berechnet <sup>1)</sup> :
$(102):(001)$	$= 47^{\circ}31'$	$46^{\circ} 1'$
$(\bar{1}01):(001)$	65 43	66 0
$(\bar{1}01):(\bar{1}0\bar{2})$	68 28	67 59
$(\bar{1}0\bar{2}):(00\bar{1})$	46 48	46 4
$(00\bar{1}):(10\bar{1})$	65 32	66 0
$(10\bar{1}):(102)$	68 58	67 59

Optische Axenebene  $\parallel (001)$ ,  $\varrho < \nu$ .

---

<sup>1)</sup>  $a:b:c = 0,4035:1:0,8585$ ;  $\beta = 88^{\circ}34\frac{1}{2}'$  (Des Cloizeaux, Manuel de Minéralogie 1862, 1, 425).

## XXXII. Auszüge.

**1. F. Cornu** († in Leoben): **Notizen über einige Mineralvorkommen der Ostalpen** (Centralbl. f. Min. usw. 1908, 277—280).

1. Zur Kenntnis des Domeykit aus der Flatschach bei Knittelfeld. Domeykit findet sich nicht an die Kiesgänge gebunden, sondern an nur wenige cm breite Nebentrümer, die von durch Eisenoxyd gefärbtem Calcit erfüllt sind und primär Tennantit und Domeykit, secundär in der Nachbarschaft des ersteren Malachit und Azurit, des letzteren Kupferschwärze, Cuprit und Tirolit führen. Pseudomorphosen von Cuprit nach Domeykit. Kupferbestimmung (auf trockenem Wege) des Domeykits ergab 69,8 Cu (theoretisch für Domeykit 74,74 Cu).

2. Gediegenes Kupfer aus der Flatschach als Seltenheit in ganz dünnen Blättchen in der Zersetzungszone.

3. Pharmakolith von Schladming in undeutlichen Kryställchen auf Rotnickelkies und Gersdorffit.

4. Zinnobergeschiebe von Gratwein bei Graz, wo Zinnober aus quarzigen Gängen bekannt ist.

5. Barytkrystalle auf Braunkohle von Sillweg (Steiermark) sind bis 3 mm lang, papierdünn, perlmutterglänzend und zeigen {040}, {404}.

6. Mirabilit auf Gyps vom Puchberg bei Schneeberg (Niederösterreich) findet sich in wasserhellen, grobspätigen, krystallinischen Aggregaten.

Ref.: Erich Kaiser.

**2. H. Bücking** (in Straßburg i. E.): **Über ein neues Vorkommen von Herderit** (Ebenda 294—295, Berichtigung: 426).

Eine eingehendere Untersuchung der Krystalle ist auf Veranlassung von Bücking durch K. Dürrfeld gegeben (vergl. diese Zeitschr. 46, 583—585; 48, 236—239).

Ref.: Erich Kaiser.

**3. F. von Wolff** (in Danzig-Langfuhr): **Notiz über das Krystallsystem des Hittorf'schen Phosphors** (Ebenda 296—297).

Von Stock und Johanssen hergestellte Präparate dünner Tafelchen und schuppiger Aggregate mit schlechter Flächenbegrenzung erwiesen sich als optisch zweiaxig mit einem Axenwinkel von angenähert 90°. Krystallsystem ist wahrscheinlich monoklin mit symmetrischer Lage der optischen Axenebene.

Ref.: Erich Kaiser.



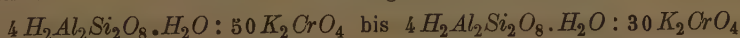
**4. F. Cornu** († in Leoben): **Über die mineralogische Zusammensetzung künstlicher Magnesitsteine, insbesondere über ihren Gehalt an Periklas** (Centralbl. f. Min. usw. 1908, 305—310).

Der »Magnesit« (mineralogisch als Breunnerit zu bezeichnen) der Veitscher Magnesitlagerstätte (bei Mitterdorf im Mürztal, Obersteiermark) wird bei höchster Weißglut sechs Stunden lang gebrannt. Dieser Sintermagnesit, der noch die ursprüngliche Form der Rhomboëderaggregate erkennen läßt, wird zerkleinert und dann zu Ziegeln geformt. In dem gebrannten Material liegt ein stark lichtbrechendes isotropes, amorphes Magnesiumoxyd vor, das auf Grund verschiedener Bestimmungen als eisenreicher Periklas angesprochen wird. Kornförmige Mikrolithen werden als Magnesioferrit gedeutet. Eine Umschmelzung der Ziegelmasse bei der Periklasbildung ist nicht eingetreten. Der beigemengte Quarz ist partiell in Tridymit umgewandelt.

Ref.: Erich Kaiser.

**5. Z. Weyberg** (in Warschau): **Über das Alumosilicat  $K_2Al_2SiO_6$**  (Ebenda 326—330).

Anschließend an die Versuche von Dölter (diese Zeitschr. 11, 77), Gorgeu (diese Zeitschr. 15, 646), Morozewicz (diese Zeitschr. 33, 495) und Vernadsky (diese Zeitschr. 34, 37), über die Bildung von Silicaten der Formel  $RR_2SiO_6$ , namentlich an die von Gorgeu, untersuchte Verf. die Bildung des Alumosilicates  $K_2Al_2SiO_6$ . Es gelang die Bildung in zu weiteren chemischen Studien brauchbarer Ausbildung und in guten Krystallen durch Schmelzen von Kaolin mit Kaliumchromat im Perrot'schen Ofen oder in der vollen Flamme des stärksten Teclu-Brenners. Mischungen im Verhältnis



ergaben (bei niedrigeren Temperaturen  $K_2Al_2Si_2O_8$ ) bei den höheren Temperaturen nach mehrmaligem Auswaschen Kryställchen von  $K_2Al_2SiO_6$ , die von sehr feinen  $Cr_2O_3$ -Kryställchen durchwachsen waren. Das Alumosilicat bildet farblose, durchsichtige, völlig isotrope reguläre {111}, selten als freie Individuen oder spinellartige Zwillinge, meist als Aggregate. Sie lösen sich leicht in verdünnten Säuren.

I. procentuale Zusammensetzung. II. berechnet nach der Formel  $K_2Al_2SiO_6$

	I.	II.	
$SiO_2$	24,26	23,51	
$Al_2O_3$	38,46	39,78	
$K_2O$	35,10	36,71	
$CaO$	1,97		} Verunreinigungen des Kaliumchromats.
$MgO$	Spur		
	99,79	100,00	

Ref.: Erich Kaiser.

**6. F. Kolbeck** (in Freiberg i. S.): **Über ein zweites, altes Freiburger Vorkommen von Argyrodit (Plusinglanz)** (Ebenda 334—333).

In der Sammlung von A. G. Werner der Bergakademie Freiberg fand sich eine wahrscheinlich von der Grube »Bescheert Glück« bei Freiberg stammende Stufe, die als Argyrodit erkannt wurde. Das Vorkommen ist gegenüber dem von Grube Himmelsfürst quecksilberfrei.

Analyse von Th. Döring: *Ag* 75,28, *Ge* 6,18, *Sb* 0,36, *Fe* 0,33, *S* 17,50. *As* und *Cu* in Spuren, *Sn* nicht nachweisbar. *Fe* wird auf eingeschlossenen Eisenkies, *Sb* auf Rotgülden zurückgeführt. Die Zusammensetzung führt zu der Formel  $4Ag_2S.GeS_2$  oder  $Ag_8GeSe_6$ , die mit der von Penfield aufgestellten übereinstimmt.

Im Jahre 1896 ist auf Grube Himmelsfürst nochmals Argyrodit in spärlicher Menge gefunden worden.

Ref.: Erich Kaiser.

**7. F. Kolbeck (in Freiberg i. S.): Das erste deutsche Childrenitvorkommen aus dem Granite des Greifensteins bei Ehrenfriedersdorf im sächsischen Erzgebirge (Centralbl. f. Min. usw. 1908, 333—335).**

In einem Drusenraume einer pegmatitischen Ausscheidung fand sich Childrenit in lichtbrauner Farbe, auf den Flächen wenig glänzend, auf dem Bruche hingegen wenig fettglänzend. Die aufgewachsenen Krystalle von pyramidalem Habitus zeigen {110}, {121}, {100}. Die Prismenflächen sind manchmal vertical gestreift.

Die Krystalle sind vergesellschaftet mit gelblichrotem Orthoklas, Rauchquarz, Zinnwaldit, Turmalin, Nakrit. Wie alle anderen Childrenitvorkommen, so ist auch dieses mit zinnerzführenden Graniten verknüpft.

Ref.: Erich Kaiser.

**8. F. Kolbeck und M. Henglein (in Freiberg i. S.): Über ein neues Vorkommen von Euklas aus dem Pegmatite von Döbschütz bei Görlitz in Schlesien (Ebenda 335—337).**

Winzige Kryställchen von prismatischem Habitus aus einer pegmatitischen Ausscheidung im Königshainer Stockgranit, in dem u. a. auch Kassiterit aufgefunden worden ist, zeigen {011}, {021}, {031}, {110}, {120} mit starker Verticalstreifung in der Prismenzone. Begleiter: Fleischroter Orthoklas, Bergkrystall und grünlichweiße Schüppchen eines nakritischen Minerals.

Ref.: Erich Kaiser.

**9. Dieselben: Ein neues Vorkommen von Phenakit von den Zinnerzgängen von Ehrenfriedersdorf im Erzgebirge (Ebenda 365—367).**

Wasserklare, längsgestreifte Kryställchen von säuligem Habitus zeigen {1120}, {1010}, {1232}, {1011}, wovon {1232} vorwiegend ausgebildet ist. Begleiter: Quarz, Apatit, Fluorit, Phengit, Chlorit. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß der von Frenzel (diese Zeitschr. 18, 532) beschriebene Achroit von Ehrenfriedersdorf auch Phenakit sei.

Ref.: Erich Kaiser.

**10. M. Henglein (in Freiberg i. S.): Topas vom Greifenstein, vom Eprechtstein und von Pobershau (Ebenda 367—372).**

1. Topas vom Greifenstein bei Ehrenfriedersdorf i. S. Im Granit finden sich, neben Turmalin, Fluorit, Apatit, Zinnstein, Arsenkies und Nakrit als accessorischen Gemengteilen, in grobkörnigen pegmatitischen Ausscheidungen und in den die contactmetamorphen Glimmerschiefer umgebenden grobkörnigen Rinden wasserhelle Topaskrystalle, von denen einer die Combination {001}, {011}, {021}, {113}, {112}, {111}, {123}, {103}, {101}, {100}, {110}, {230}, {130}, {120} zeigte.

2. Topas vom Epprechtstein im Fichtelgebirge. Ein blaßgrüner Krystall zeigte {001}, {101}, {035}, {110}, {120}.

3. Topas von Pobershau bei Zöblitz i. S. Eine Stufe von den Zinnerzgängen des Marienberger Reviers, südlich von Zöblitz, die in Orthogneiß aufsetzen, führt Topas als Gangart zusammen mit Zinnerz, Quarz, Fluorit, Arsenkies und Nakrit. Ein flächenreicher Krystall zeigte {001}, {011}, {021}, {113}, {112}, {123}, {110}, {230}, {120}, {130}.  
Ref.: Erich Kaiser.

11. M. Henglein (in Freiberg i. S.): Aragonit von Plauen im Vogtlande (Centralbl. f. Min. usw. 1908, 372—374).

Aragonit sitzt als jüngere Bildung meist auf Calcitkrystallen in Drusen von eisenschüssigem Kalkstein. Zwei wasserhelle durchsichtige Krystalle zeigten die Combinationen: {010}, {110}, {012}, {011}, {021}, {0.12.1}, {111}; {110}, {012}, {011}, {021}, {031}, {111}, {121}.  
Ref.: Erich Kaiser.

12. F. Cornu († in Leoben): Über den A. v. Lasaulx'schen Versuch, Dichroismus durch Druck (Piëzopleochroismus) an den Silberhaloiden betreffend (Ebenda 393—395).

Anschließend an die in vorigem Hefte besprochenen Versuche an blauem Steinsalz, an additiv gefärbten Alkalihalogeniden (vergl. S. 406). Die Erscheinung, daß gewisse Körper unter orientiertem Druck pleochroitisch werden, wird als Piëzopleochroismus bezeichnet.

Wiederholungen der Versuche von v. Lasaulx (diese Zeitschr. 6, 202), an Chlorsilber durch orientierten Druck Pleochroismus hervorzurufen, führten zu negativen Resultaten. Chlorsilber von Chañarcillo, von Mexico, von Broken Hill, künstliche Chlorsilberkrystalle, sowie durch Zusatz von Kupferoxydammoniak blaßblau gefärbte Chlorsilberkrystalle, aus ammoniakalischer Chlorsilberlösung erhalten, Bromsilber von Chañarcillo, Embolit von Broken Hill erwiesen sich nach Ausübung des Druckes stark doppelbrechend, aber ohne Spuren von Dichroismus. Darnach ist der Dichroismus durch Druck keine charakteristische Eigenschaft des Chlorsilbers.

Ref.: Erich Kaiser.

13. Z. Weyberg (in Warschau): Über das Alumosilicat  $K_2Al_2Si_2O_8$  (Ebenda 395—402).

Darstellung gelang bei folgenden Versuchen:

1. Ein sorgfältig gemischtes Gemenge in dem Molekularverhältnisse  $3K_2CO_3 + H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O + 40KCl$  lieferte beim Schmelzen über dem Teclu-Brenner feine Kryställchen, von denen quadratische Querschnitte isotrop erschienen, Rechtecke geradlinig auslöschten, ohne daß sich Gestalt und optische Eigenschaften mit Sicherheit beurteilen ließen.

2. Mischung von  $K_2CO_3 + Al_2O_3 + 2SiO_2 + 20K_2SO_4$ , im Perrot'schen Ofen geschmolzen, lieferte in der in Wasser langsam löslichen Schmelze Prismen mit gerader Auslöschung, ohne daß sich auch hier die tetragonale Natur mit voller Sicherheit bestimmen ließ. Die Producte von 1. und 2. stimmen auf  $K_2Al_2Si_2O_8$ .

3. Mischung von  $K_2CO_3 + H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O + 40KCl$ , drei Wochen lang über dem Teclu-Brenner geschmolzen, lieferte, von der Schmelze befreit, ein

allerfeinstes Alumosilicatlupulver prismatischer Ausbildung mit gerader Auslöschung. Während das Product von 2. größere Elasticität in Richtung der Prismen zeigte, war diese Richtung bei 3. die der kleineren Elasticität. Es löst sich das Product leicht in  $HCl$ . Trotz des Unterschiedes gegenüber 1. und 2. ist die Zusammensetzung doch der Formel entsprechend.

4. Durch Zusammenschmelzen von Kaolin mit Kaliumchromat wurde bei niedriger Temperatur ein prismatisches doppelbrechendes Product erhalten, das in Aggregaten hier und da wenige größere Prismen mit paralleler Auslöschung (längere Axe Richtung der kleineren Elasticität) zeigt. Sehr leicht zersetzbar in verdünnten Säuren.

Analysen der Producte der vorstehenden Versuche geben 1., 2., 3., 4., wozu unter 5. die theoretische Zusammensetzung für  $K_2Al_2Si_2O_8$  zugefügt ist:

	1.	2.	3.	4.	5.
$SiO_2$	37,93	38,41	37,66	38,00	38,07
$Al_2O_3$	32,04	32,50	31,91	32,36	32,21
$K_2O$	30,02	29,08	30,52	29,55	29,72
$CaO$	—	—	—	Spur	—
$MgO$	—	—	—		
	99,99	99,99	100,09	99,94	100,00

Das Alumosilicat  $K_2Al_2Si_2O_8$  krystallisiert recht schwer, wenn die Schmelze keinen Überschuß von Carbonat oder Alkalioxyd enthält.

Modificationen entstehen durch Wechsel von alkalischen Schmelzen zu weniger alkalischen oder neutralen Schmelzen.

Unter Benutzung der Literaturangaben ergeben sich danach folgende Modificationen des Alumosilicats der empirischen Formel  $K_2Al_2Si_2O_8$ :

- |  |               |
|--|---------------|
| 1. Kaliophilit-Mineral   | Hexagonal.    |
| 2. »Kalinéphelin« von Lemberg und »nephéline potassique« von Duboine (diese Zeitschr. 24, 527) | Rhombisch.    |
| 3. Das Alumosilicat von Gorgeu (diese Zeitschr. 15, 646)                                       | Regulär.      |
| 4. Producte der Versuche 1. und 2.   | Tetragonal.   |
| 5. Producte der Versuche 3. und 4.   | Prismatisch?. |

Ref.: Erich Kaiser.

14. F. Zirkel (in Bonn, früher in Leipzig): Weitere Beiträge zur Kenntnis der Urausscheidungen im Basalt vom Finkenberg bei Bonn (Centralbl. f. Min. usw. 1908, 417—424).

Neuere Funde (vergl. diese Zeitschr. 41, 516—521) ergaben an neuen Beobachtungen:

Olivinknollen zeigten weiter großen Wechsel der Natur und Quantität der begleitenden Mineralien. Neu sind durch Spinelloktaëderchen blaßviolett gefärbte faserige Sillimanitpartien in einem Olivinknollen.

Schwarze, vorzüglich spaltende Hornblende zeigte sich in besonders großen Partien, so in einem Individuum von 12 : 6,5 cm.

Isolierter Granat in schön roten Kryställchen wurde erstmalig beobachtet.

Zirkon in stecknadelkopfgroßen roten Individuen zeigte sich in Granatmassen eingeschlossen. Er fand sich jetzt in allen Einschlüssen mit Ausnahme der Olivinknollen. Ähnliches gilt für Sapphir.



Sillimanit fand sich jetzt auch in Olivinknollen (s. o.).

Apatit tritt in dicken staubigen Individuen in den Augit-, Hornblende-, Feldspal- usw. Aggregaten und in Aggregaten kurz gedrungener Prismen in haselnußdicken Knöllchen von derbem fettglänzenden, mitunter trüben Aussehen, vielfach mit glaskornreichen graphitführenden Augitpartien verwachsen, auf. Verf. vermutet, daß die staubige Beschaffenheit der Apatite von feinen Einschlüssen von Kryptolith (Monazit) herrühre.

Titanit fand sich jetzt auch als 18 mm langer isolierter reiner Krystall.

Die für die Ausscheidungs-natur sprechenden Beobachtungen (1. zonar gegliederte Einschlüsse als Product eines fortlaufend sich verändernden Bildungs-actes. — 2. Umrindungen von ganz abweichend beschaffenen peripherischen Gemengen, die anderwärts als selbständige Einschlüsse vorkommen) werden eingehend besprochen. Neue Funde der zweiten Art sind: Hornblende, umwachsen von dem hornblendefreien Material der Olivinknollen. Hornblende mit Apatit-rinde. Sillimanitaggregat mit Quarz-Feldspatrinde. Bruchstück einer rundlichen Masse mit drei verschiedenen, scharf begrenzten Zonen: Olivin mit etwas Granat, umwachsen von reinem körnigen Granat ohne Olivin, umgeben von einem Quarz-feldspataggregat.

Ref.: Erich Kaiser.

**15. H. Bücking** (in Straßburg i. E.): **Euklas im Granit vom Epprechtstein im Fichtelgebirge** (Centralbl. f. Min. usw. 1908, 425—426).

Ausführlichere Beschreibung von Dürrfeld, diese Zeitschr. 46, 571.

Ref.: Erich Kaiser.

**16. A. Johnsen** (in Kiel, früher in Göttingen): **Secundäre Zwillinglamellen im Zinnstein** (Ebenda 426—431).

Zinnstein (Mineralogisches Institut der Univ. Königsberg) aus dem Staat Selangor auf Malakka. Die Form  $\{110\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{111\}$  und zum Teil  $\{100\}$  zeigt nach Flächen von  $\{101\}$  eingelagerte Zwillinglamellen, die auf secundäre Zwillingbildung hinweisen. Die Lamellen auf  $\{111\}$  entsprechen nach Beobachtung und Berechnung solchen nach  $\{011\}$ , die Begrenzungsfläche der Lamelle zu  $\{231\}$ . Die auf Flächen von  $\{110\}$  und von  $\{011\}$  austretenden Lamellen werden nicht begrenzt durch Flächen von den Symbolen wie bei primären Zwillingbildungen, sondern entsprechen den durch einfache Schiebungen nach  $k_1 = \{101\}$  mit  $\sigma_2 = [103]$  bewirkten Flächenveränderungen. Hierbei entstehen die Flächen  $\{010\}$  und  $\{121\}$ , von denen die letztere am Zinnstein nicht beobachtet ist. Die Lamellenbegrenzungen von  $\{231\}$  auf  $\{111\}$  seien zurückzuführen auf nachträgliche Anätzung der unbeständigen, durch die Schiebungen entstandenen Flächen  $\{120\}$ .

Gleiche Lamellen zeigten sich an einem Krystall von demselben Vorkommen in der Göttinger Sammlung, an Krystallen von den Braçal-Gruben bei Albergaria im District Aveiro (Portugal) und von »La Villeder« im Morbihan.

Ref.: Erich Kaiser.

**17. Derselbe:** **Über radialstrahlige gruppierte Muscovitkrystalle** (Ebenda 504—506).

Sonnen von Muscovit, deren Individuen nach einer nicht singulären Richtung gestreckt und radial gestellt waren, wurden beobachtet in einem Granit-



Ausführung: Aufschließen des höchst fein gepulverten Gesteins mit alkali-freier Flußsäure unter Zugabe von Schwefelsäure, Abdampfen der überschüssigen Säure, Zerreiben des Rückstandes, Aufnehmen mit 30—40 ccm heißem Wasser, Zufügen einer gesättigten wässerigen Lösung von kaliumfreiem krystallisiertem Natriumacetat, Kochen, Filtrieren, Abdampfen auf 15—20 ccm, Zufügen von 5—10 ccm Kobaltreagens je nach dem Kaliumgehalt, Umschütteln und 24 stündiges Stehenlassen (in der Kälte). Der Kobaltgelbniederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen und in einer Porzellanschale in einigen Kubikcentimetern 25%iger  $HCl$  durch tropfenweise Zugabe aufgelöst. Die Lösung wird zur staubigen Trockne verdampft, der Rückstand mit 5—6 ccm schwefelsäurefreier Überchlorsäure übergossen, wiederum abgedampft und mit 96% Alkohol (mit 0,2% Überchlorsäure) übergossen.

Hierbei bleibt das Kaliumperchlorat ungelöst und kann in einem gewogenen Goochtiiegel mit Alkohol und Äther ausgewaschen und dann bei 120°—130° bis zum constanten Gewicht getrocknet werden. Das als Kobaltgelb ausgefällte Kalium kann auch als Kaliumplatinchlorid zur Wägung gebracht werden. Die Bereitung des Kobaltreagens wird genauer beschrieben.

Ref.: Erich Kaiser.

**20. K. Dalmer** (in Jena): Über die Temperaturen, bei welchen das Wasser der Chlorite und Biotite entweicht (Centralbl. f. Min. usw. 1908, 518—519).

Orthochlorite verlieren einen Teil des Wassers bei 550°—570°, den anderen Teil in voller Rotglut.

Leptochlorite lassen einen beträchtlichen Teil ihres Wassers schon bei Temperaturen von 440°—450° entweichen, den übrigen Teil bei den ersten Anfängen der Rotglut, also bei Temperaturen von 580°—600°, welchen Teil Verf. auf das Wasser der Olivinmoleküle zurückführt. Diese sollen auch (vergl. diese Zeitschr. 47, 386) teilweise oder sämtlich Wasser enthalten. Die Biotite würden dann mit den Leptochloriten das Mischungsradical  $SiO_4Mg_2(OH_2)$  oder  $SiO_3(MgOH)_2$  gemeinsam haben. Dem entsprechend müßten auch die Biotite Wasserverlust bei den gleichen Temperaturen wie die Leptochlorite zeigen, was durch Versuche bestätigt wurde.

Ref.: Erich Kaiser.

**21. Z. Weyberg** (in Warschau): Über die Natriumchromisilicate (Ebenda 519—523).

Die Versuche schließen sich an die diese Zeitschr. 44, 85—86 besprochenen an.

1. 40 g der Mischung im Molekularverhältnisse  $2SiO_2 + Na_2CO_3 + Cr_2O_3 + 40NaCl$  wurden über dem Teclu-Brenner geschmolzen. Aus der Schmelze konnten dunkelgrüne rhombische Kryställchen ausgelaugt werden: {110}, {100}, {040}, {011}, seltener {110}, {100}, {101}, {111}. Starker Pleochroismus || c gelblichgrün, ⊥ c bläulichgrün. Zusammensetzung entsprechend  $6SiO_2 \cdot 3Cr_2O_3 \cdot 2Na_2O$ .

2. 40 g der Mischung  $4Na_2SiO_3 + Cr_2(OH)_6 + 80NaCl$  lieferten ein schmutziges grünes Pulver aus sehr guten nadelförmigen, teilweise stern- oder kreuzartig verwachsenen Krystallen (Chromsilicat) und aus einer dunkel blaugrünen amorphen Substanz (Chromoxyd). Die rhombischen Krystalle zeigen

{100}, {010}, {011} und bilden vollständige oder unvollständige Kreuzzwillinge. Zusammensetzung:  $11\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Na}_2\text{O}$ . Ähnliche, mehr verunreinigte, nicht so ausgebildete Krystalle wurden erhalten bei Schmelzversuchen der Mischungen von  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$  in Verhältnissen  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Cr}_2(\text{OH})_6$  bis  $4\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Cr}_2(\text{OH})_6$  mit  $\text{NaCl}$ -Überschuß.

3. 40 g der Mischung  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 40\text{NaCl}$  lieferten ein sehr feines hellgrünes Pulver von Tridymit-ähnlichen Kryställchen der Zusammensetzung  $95\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{O}$ .

Chromi- und Ferrisilicate bilden weder sodalith- noch nephelinartige Verbindungen unter den gewöhnlichen Umständen der Entstehung von analogen Alumosilicaten. Alumo-, Ferri- und Chromisilicate, unter denselben Umständen dargestellt, unterscheiden sich wesentlich sowohl chemisch wie krystallographisch.

Versuche mit Lithiumsalzen führten zur Bildung von  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ .

Ref.: Erich Kaiser.

**22. Z. Weyberg** (in Warschau): **Regelmäßige Verwachsung des Graphits mit Disthen** (Centralbl. f. Min. usw. 1908, 523—525).

Disthen von Ekaterinburg umschließt krystallinische, regelmäßig orientierte Einschlüsse von Graphit, die fast immer in der Fläche vollkommenster Spaltbarkeit  $\parallel \{100\}$ , seltener  $\parallel \{010\}$  liegen. Die Einschlüsse sind  $\parallel c$  gestreckt. Die geradlinigen Seiten bilden Winkel von  $120^\circ$ , sodaß sie nach einer Nebenaxe in der Richtung der  $c$ -Axe des Disthens entwickelt sind.

Ref.: Erich Kaiser.

**23. R. Görgey** (in Wien): **Über Skolezit von Suderö** (Ebenda 525 bis 526).

Auf den Färöern kommt Skolezit bei Vaags Eide auf Suderö vor in rein-weißen, langstrahligen Aggregaten, begleitet von großen durchsichtigen Heulanditkrystallen und Seladonit. Der Skolezit zeigt durchgehends Zwillingbildung nach {100}, Auslöschungsschiefe auf {010} im weißen Lichte  $c_a = 174^\circ$ . Spec. Gewicht 2,256.

Ref.: Erich Kaiser.

**24. F. Cornu** († in Leoben): **Krystallisiertes Roheisen von Teschen** (Ebenda 545—546).

Auf dem Hüttenwerk der Österreich. Berg- und Hüttenwerksgesellschaft hatten sich Gitterkrystalle, bis zu 3 mm Größe, gebildet, die aus sehr stark verzerrten, nach den drei Hauptaxen des Oktaeders parallel aneinander gereihten oktaëdrischen Subindividuen sich zusammensetzen, von denen unter rechten Winkeln wieder Nebenäste ausgehen. Die Verzerrung verläuft parallel den Oktaëderseitenkanten.

I. Analyse der Krystalle, II. der Grundmasse, d. h. des in der Nähe der Krystalle erstarrten compacten Eisens.



	I.	II.
Fe	95,32	95,94
Si	0,22	0,49
P	0,16	0,24
S	—	0,30
Cu	—	0,10
Mn	1,24	1,46
Gesamt C	1,80	1,80
O	1,26	—

Ref.: Erich Kaiser.

**25. F. Kolbeck (in Freiberg i. S.): Über ein Vorkommen von Brookit in Trümmern des Freiburger Gneißes** (Centralbl. f. Min. usw. 1908, 547—549).

In offenen Trümmern des Freiburger Gneißes fand sich neben Quarz und Orthoklas als Seltenheit aufgewachsener Brookit gelblichbrauner Farbe, von dünn-  
tafeligem Habitus mit den Formen: {001}, {110}, {100}, {040}, {102}, {104}, {021}, {134}, {122}. Der Brookit wird begleitet von Anatas.

Ref.: Erich Kaiser.

**26. F. Kolbeck und M. Henglein (in Freiberg i. S.): Zwei neue Phenakitvorkommen in Schlesien** (Ebenda 549—552).

1. Phenakit von Döbschütz bei Reichenbach in Schlesien sitzt auf Feldspat auf (vergl. Euklas ebendaher, dieses Heft S. 484). Die wasserhellen oder etwas gelblichen Krystalle zeigen lebhaften Glanz auf den Prismen-, Anätzung auf den Rhomboëderflächen. Formen: {10 $\bar{1}$ 1}, { $\bar{1}$ 011}, {11 $\bar{2}$ 3}, {11 $\bar{2}$ 0}, {10 $\bar{1}$ 0}.

2. Phenakit von Tschirnitz bei Jauer in Schlesien tritt, ähnlich dem von Hintze (diese Zeitschr. 28, 174) beschriebenen Funde, mit Quarz, Orthoklas-Pennin zusammen auf, von welchen die beiden ersteren zum Teil von Psilomelan überkrustet sind. Die Phenakitkryställchen haben säulenförmigen Habitus der Combination: {10 $\bar{1}$ 1}, { $\bar{1}$ 012}, {22 $\bar{1}$ 3}, {11 $\bar{2}$ 0}, {10 $\bar{1}$ 0}.

Ref.: Erich Kaiser.

**27. J. Königsberger (in Freiburg i. B.): Über einen Apparat zur Erkennung und Messung optischer Anisotropie undurchsichtiger Substanzen und dessen Verwendung** (Ebenda 565—573, 597—605).

Die diese Zeitschr. 38, 302 besprochene Vorrichtung ist in mehrfacher Hinsicht verbessert worden und wird hier in bezug auf die Anwendung genauer besprochen. Die Einzelheiten der Einrichtung können hier nicht auszugsweise wiedergegeben werden. Der Apparat wird von der Firma R. Fuess in Steglitz bei Berlin angefertigt.

Für das Schleifen und Polieren kommt eine besondere Vorrichtung (ebenefalls Fuess in Steglitz) in Frage, da die gewöhnlichen Methoden Strichpolitur ergeben, die für die optischen Messungen durchaus unbrauchbar ist.

Die neue Einrichtung ermöglicht nicht nur die Erkennung anisotroper Substanzen, sondern auch wie sie orientiert sind, weiter die Bestimmung des Unterschiedes des Reflexionsvermögens für zwei beliebige, zueinander senkrechte Richtungen. Opake Krystalle können auch daraufhin untersucht werden, ob sie

rhombische oder monokline Symmetrie besitzen. Diese optische Untersuchung gibt darüber Aufschluß, ob die makroskopisch beobachtete Symmetrie durch Zwillingsbildung erreicht wird, weiter darüber, ob bei einem Krystalle mit nicht gut ausgebildeten Flächen Isotropie oder Anisotropie vorliegt, usw.

Aus Einzelbeobachtungen möge hervorgehoben werden:

Kugelig traubige Bildungen vom Erzbergwerk am Schauinsland bei Freiburg i. B., die gewöhnlich als Pyrit beschrieben wurden, sind ein Gemenge von Pyrit und Markasit. Glaukodot von Häkansboda zeigt sich von einer anders orientierten, schwach anisotropen Substanz, Kupferkies, durchzogen. Eine polierte Fläche von Roteisenerz parallel zur Faserrichtung zeigte deutliche Anisotropie, als Folge der Structur. Streifung einer Fläche kann, ebenso wie die schon erwähnte orientierte Strichrichtung der Politur, leicht zu scheinbarer Anisotropie Veranlassung geben. Deshalb muß der Polierung natürlich gestreifter oder falsch polierter Flächen besondere Beachtung geschenkt werden.

Molybdänglanz und Eisenglanz  $\parallel$  zur Basis sind absolut isotrop, stets auch Pyrit, Chromeisenerz, Franklinit, Argentit, Fahlerz. Nicht ganz sicher ist die Isotropie von Graphit  $\parallel$  Basis. Von Magnetkies  $\parallel$  Basis von Morrho Velho schien das Spaltungsstück und die polierte Fläche aus schwach anisotropen Teilen zusammengesetzt.

Kupferkies, Melanit, Bournonit, Skleroklas sind anisotrop. Kupferglanz ist auf der Basis isotrop. Stark anisotrop sind Manganit, ziemlich stark Columbit, Hämatit, Ilmenit.

Meteoreisen von Cañon Diablo zeigt schwache, aber deutliche Anisotropie der Grundmasse, das von Toluca schwache Anisotropie der Hauptmasse, starke Anisotropie aber an verschiedenen, schon durch die Stärke der Reflexion abweichenden Stellen. Schwache gleichförmige Anisotropie der Meteoreisengrundmasse wird auf Spannungen infolge rascher Erwärmung und Abkühlung zurückgeführt.

Magnesioferrit von Stromboli besteht aus schwach reflectierenden isotropen Massen und aus stark reflectierendem anisotropem Eisenglanz.

Während Markasitkrystalle im allgemeinen complicierte Zwillingsverwachsungen zeigen, sind einige Markasite von Leitmeritz einheitlich.

Gequetschter Bleiglanz von Inschialp ist etwas anisotrop, während Bleiglanz von anderen Fundorten isotrop ist.

Für Erzstufen kann die Untersuchung nach dieser Methode eine Bedeutung bekommen, die mit dem Studium der Gesteinsdünnschliffe zu vergleichen ist. Anwendung dürfte die Methode in der Metallographie finden, wie auch zur Deutung chemisch-krystallographischer Fragen. So erwiesen sich Titan und Zirkon als regulär, vermutlich isomorph mit Silicium.

Ref.: Erich Kaiser.

28. A. Johnsen (in Kiel, früher in Göttingen): Über einige durch ungewöhnliche Axenwinkel ausgezeichnete Glimmer (Centralbl. f. Min. usw. 1908, 618—621).

1. Paragonit vom St. Gotthard. Paragonitschiefer zeigt neben hellem Glimmer auch dunklen. Dieser dunkle ist zweiter Art, schwach zweiaxig,  $\varrho < \nu$ , zeigt bei 50  $\mu$  Dicke a hellgelblich, b rötlichbraun, c bräunlichgelb. Meroxen oder Phlogopit. Der farblose Glimmer gehört zwei verschiedenen

Arten an: a) Glimmer erster Art,  $2E = \text{ca. } 70^\circ$ ,  $\rho > v$ , gibt mit  $HF$  nur  $K$ -, keine  $Na$ -Reaction, keine  $Li$ -Färbung der Flamme. Optisch normaler,  $Na$ -freier Muscovit. b)  $2E$  annähernd  $0^\circ$ , mit  $HF$  kräftige  $Na$ -, schwächere  $Ca$ - und gar keine  $K$ -Reaction, keine  $Li$ -Färbung der Flamme. Fast einaxiger,  $K$ -freier Paragonit.

2. Muscovit aus Eklogit des Fichtelgebirges. Heller Glimmer erwies sich als erster Art mit  $2E = \text{ca. } 65^\circ$ ,  $\rho > v$ , sowie als scheinbar einaxiger Glimmer nur  $K$ -Reaction zeigend. Oft sind beide mit parallelen Spaltungsflächen und scheinbar genau parallelen Schlagfiguren verwachsen.

3. Meroxen aus Glimmerhypersthenandesit von Assos in der Troas. Begrenzung  $\{001\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{hhl\}$ . Pleochroismus bei  $50 \mu$  Dicke: a hellgelb, b braunrot, c braungelb. Axenebene  $\parallel \{010\}$ ,  $2E = 50^\circ$  für mittlere Wellenlänge, gemessen mit Klein'schem Drehapparat unter dem Mikroskop. Bei  $\beta = 1,606$  ergibt sich  $2V = 30\frac{1}{2}^\circ$ . Die Neigung der Bisectrix a gegen die Basisnormale beträgt nach Dünnschliffbeobachtungen  $3^\circ - 4^\circ$ .

Ref.: Erich Kaiser.

**29. F. Kolbeck** (in Freiberg i. S.) und **V. Goldschmidt** (in Heidelberg): **Whewellit mit neuen Formen und neuem Zwillingsgesetz** (Centralbl. f. Min. usw. 1908, 659—664).

Whewellit von Burgk bei Dresden zeigte die bekannten herzförmigen Zwillinge nach  $\{101\}$  und Zwillinge von prismatischem Habitus nach  $\{100\}$ . Erstere zeigten die Combinationen (\* neue Formen):  $\{110\}$ ,  $\{230\}$ ,  $\{120\}$ ,  $\ast\{250\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\ast\{111\}$ ,  $\{112\}$ ,  $\{132\}$ ;  $\{230\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{012\}$ ,  $\{014\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{132\}$ ,  $\ast\{321\}$ ,  $\ast\{341\}$ ;  $\{230\}$ ,  $\{120\}$ .  $\ast\{250\}$ ,  $\{130\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{012\}$ ,  $\{132\}$ ,  $\ast\{238\}$ ,  $\ast\{651\}$ . Letztere, nach dem neuen Zwillingsgesetz, zeigten:  $\{120\}$ ,  $\ast\{100\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\ast\{032\}$ ,  $\ast\{031\}$ ,  $\ast\{122\}$ ,  $\ast\{131\}$ .

Whewellit von Grube Himmelsfürst bei Freiberg: Ein einfacher Krystall zeigte  $\{110\}$ ,  $\{230\}$ ,  $\{120\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{112\}$ ,  $\{132\}$ ,  $\ast\{114\}$ ; ein Zwilling nach  $\{101\}$  zeigte  $\{230\}$ ,  $\{120\}$ ,  $\ast\{250\}$ ,  $\{130\}$ ,  $\{210\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{012\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{132\}$ .

Whewellit von Zwickau zeigte  $\{110\}$ ,  $\{230\}$ ,  $\ast\{250\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{012\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{102\}$ ,  $\ast\{211\}$ ,  $\ast\{211\}$ .

Ref.: Erich Kaiser.

**30. E. Rilmann** (in Dresden): **Über Flußspat im Natrolithphonolith von Außig in Böhmen** (Ebenda 673—675).

Flußspat (bis 2 mm groß;  $\{100\}$ , Durchdringungszwillinge) tritt in Drusen auf Apophyllit oder in diesem eingewachsen auf und wird noch von Natrolith überwachsen. Außerdem sitzen noch darauf Calcit, Aragonit und Comptonit, deren paragenetische Verhältnisse zum Flußspat nicht erkennbar sind. Apophyllit ist zu Albin umgewandelt, womit die Fluoritbildung in Zusammenhang gebracht wird.

Ref.: Erich Kaiser.

**31. R. Brauns** (in Bonn): **Gediegenes Kupfer und Kupferverbindungen in und aus Einschlüssen niederrheinischer Basalte** (Ebenda 705—709).

Auf der Grube St. Josefsberg am Virneberg bei Rheinbreitbach sollen Kupfererze in gediegenes Kupfer unter der Einwirkung eines Basaltes, der den

Erzgang durchbricht, umgewandelt sein. Es müssen aber auch noch nach dem Hervorbrechen des Basaltes Kupferlösungen vorhanden gewesen sein, da in dem Basalte gediegenes Kupfer ebenfalls auftritt.

In frischem Basalt vom Petersberg und Großen Weilberg im Siebengebirge, von der Rabenley bei Obercassel und vom Finkenberg bei Beuel wurde gediegenes Kupfer, Kupferblüte, Kupferkies und Kupferpecherz aufgefunden. Gediegenes Kupfer findet sich dabei auf dem Basalt und in der Nähe von kupferkieshaltigen Einschlüssen, und selten in einem Einschluß mit Kupferkies, am seltensten in einem Einschluß ohne sichtbaren Kupferkies (in einem Quarz- und einem Sillimaniteinschluß), dann nur in äußerst kleinen Flitterchen.

Kupferkies tritt auch in inniger Verwachsung mit dem Magnetkies auf in Einschlüssen vom Petersberg, Großen Weilberg und Finkenberg.

Kupferblüte wurde beobachtet in einem Hohlraum eines quarzreichen Einschlusses im Basalt von der Rabenley bei Obercassel. In dem Hohlraum sitzen Braunspat und jüngere, größere Calcitkryställchen, zwischen und auf denen als jüngste Bildung Kupferblüte in feinsten roten Nadelchen sitzt.

Die kupfererzhaltigen Einschlüsse rühren von Bruchstücken kupfererzführender Quarzgänge aus dem devonischen Untergrunde her. Für die kupferkiesführenden Magnetkieseinschlüsse nimmt Verf. ein magnetkiesführendes Grundgebirge an, aus dem auch der früher beschriebene (vergl. voriges Heft S. 414) Molybdänglanz stammen soll.

¶ Ref.: Erich Kaiser.

**32. H. E. Boeke** (in Halle, früher in Königsberg i. Pr. bzw. Leipzig): **Isotrimorphismus von Carnallit und Bromcarnallit** (Centralbl. f. Min. usw. 1908, 710—712).

Die Mischkrystalle von  $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$  und  $MgBr_2 \cdot KBr \cdot 6H_2O$  (vergl. Boeke, diese Zeitschr. 45, 358) sind von 0—12,2 Mol.-Proc. Bromcarnallit rhombisch-pseudohexagonal, von 85—100 Mol.-Proc. Bromcarnallit rhombisch-pseudotetragonal, während in der Mitte, von 12,2—85 Mol.-Proc. Bromcarnallit, tetragonale Form herrscht.

I. Rhombisch-pseudotetragonale Mischkrystalle:

a) Reiner Bromcarnallit (vergl. de Schulten, diese Zeitschr. 31, 179) mit {001} und {110}, (110):(110) =  $88^\circ 50' \pm 15'$ ; Contactzwillinge nach (110); Doppelbrechung +, sehr stark;  $\tilde{\alpha} = a$ ,  $\tilde{b} = c = 1$ . Mittellinie. Platten nach (100) bzw. (010) ergaben in Öl mit  $n_D = 1,4830$ ,  $2H_D = 90^\circ 55'$ ,  $2H_D' = 97^\circ 16'$ ,  $2V_D = 87^\circ 2'$ ;  $\beta_D = 1,535$ .

Beim Erhitzen zeigte sich allmähliche Änderung der Interferenzfarben bis zur Trübung des Krystalls infolge von Zersetzung bei ca.  $100^\circ$ .

b) Mischkrystalle mit 90,9 Mol.-Proc. Bromcarnallit: {001}, {110}. (110):(110) =  $88^\circ 38'$ ;  $a = a$ ,  $b = c = 1$ . Mittellinie.  $2H_D = 90^\circ 50'$ ,  $2H_D' = 95^\circ 50'$  in Öl von  $n_D = 1,4830$ .  $2V_D = 87^\circ 38'$ ,  $\beta_D = 1,526$ . Beim Erhitzen keine Umwandlung.

II. Tetragonale Mischkrystalle mit 70,3, 56,7, 44,4, 29,0 Mol.-Proc. Bromcarnallit zeigten {001}, {110}. Doppelbrechung +, sehr schwach.

Platten parallel  $c$ , welche Rot I. Ordnung zeigen, müssen

bei 70,3 Mol.-Proc. Bromcarnallit	0,46 mm
56,7	0,40
44,4	0,34
29,0	0,29



dick sein. Zunahme der Doppelbrechung mit zunehmendem Chlorgehalt. Erhitzen unter dem Mikroskop zeigt stetige Abnahme der Doppelbrechung bis zur Trübung der Krystalle.

Mischkrystalle mit 82,3 Mol.-Proc. Bromcarnallit sind weniger klar, zeigen Streifung auf  $\{110\} \parallel c$ , manchmal auch quer, auf  $\{001\} \parallel$  Kanten zu  $\{110\}$ . Schlitze nach  $\{110\}$  zeigen Aufbau aus zwei Lamellen- oder Fasersystemen, die parallel ihrer Längsrichtung auslöschen.

III. Rhombisch-pseudohexagonale Mischkrystalle sind dem Carnallit ähnlich und zeigen beim Erhitzen ebenfalls keine Umwandlung.

Ref.: Erich Kaiser.

**33. A. Johnsen** (in Kiel, früher in Göttingen): **Zur Symmetrie des Wulfenit** (Centralbl. f. Min. usw. 1908, 712—715).

Erbsenfarbene, bis 0,3 mm ( $\parallel c$ ) lange Wulfenitkrystalle von Pflibram auf einer Stufe mit Pyrit, Eisenspat und Quarz zeigen  $\{001\}$ ,  $\{11\bar{1}\}$ ,  $\{111\}$  sehr schmal,  $\{230\}$  sowie zuweilen eine vereinzelte Fläche von  $\{101\}$ . Die Krystalle sind nun sämtlich mit dem  $\{001\}$  abgewendeten Ende aufgewachsen, das durch große Flächen  $\{11\bar{1}\}$  ausgezeichnet ist. Sie zeigen, wenn man das aufgewachsene Ende nach unten gerichtet denkt, Streifen von  $\{230\}$  auf  $\{11\bar{1}\}$  nach rechts abwärts laufend. Individuen vom Aussehen des Spiegelbildes sind nicht vorhanden. Der hemimorphe Habitus rührt nicht von bloßen Wachstumsbedingungen her, sondern gehört der hemimorphen Tetartoëdrie an. Verf. stärkt damit diese von anderer Seite schon angegebene Symmetrie des Wulfenits.

Ref.: Erich Kaiser.

**34. J. Königsberger** (in Freiburg i. B.): **Vorrichtung zur Erkennung und Messung geringster Doppelbrechung** (Ebenda 729—730).

Verf. empfiehlt ein Ocular aus vier paarweise gekreuzten sehr dünnen Glimmerblättchen, deren Schwingungsrichtungen unter  $45^0$  zu Analysator und Polarisator stehen. Als Compensator wurde vom Verf. ein Compensator nach Babinet-Biot mit vollkommen gleichförmigem Gesichtsfeld berechnet. Mit dem Glimmerocular und diesem Compensator ließ sich leicht die Anisotropie des Phasensprunges bei senkrechter Reflexion an anisotropen Erzen erkennen und messen. Beide Apparate werden von R. Fuess in Steglitz bei Berlin construiert.

Ref.: Erich Kaiser.

**35. W. Maucher** (in München, früher in Freiberg i. S.): **Die Erzlagstätte von Tsumeb im Otavi-Bezirk im Norden Deutsch-Südwestafrikas** (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1908, 16, 24—32).

**O. Stutzer** (in Freiberg i. S.): **Über dasselbe** (Ebenda 71).

**F. W. Voit** (in Berlin-Steglitz): **Über dasselbe** (Ebenda 170, 193).

Nach der Darstellung von Maucher ist die Lagerstätte an die Grenze devonischer Dolomite und Sandsteine geknüpft in Form eines plattigen Erzstockes oder eines brecciösen, teils massigen, teils stark zertrümmerten mächtigen Ganges von geringer Erstreckung im Streichen.

Der Dolomit ist teilweise oder ganz verkieselt.

An primären sulfidischen Erzen wurden beobachtet: Bleiglanz, Kupferglanz, Enargit in Körnern der Erzmasse eingestreut, Stibiolumonit oder

arsenreicher Famatinit in erbsengroßen Körnern, selten zu kleineren derben Massen angehäuft, Zinkblende häufig von zarten Kupferglanztrümmern durchzogen, in Splittern ölgrün, mit *Cd*-Gehalt und Piezoluminescenz zeigend, Pyrit.

Secundäre Bildungen sind besonders charakteristisch: Anglesit, Cerussit, Linarit, Caledonit, amorphe Massen bräunlichgrüner, olivengrüner bis zeisiggrüner Farbe von antimon-, zink-, eisen- und kieselsäurehaltigen gewässerten Arseniaten des Kupfers und Bleies. Die letzteren Erzgemische sind oft mit Brochantit, Malachit oder Kupferlasur durchtränkt. Als Oxydationsproduct der Zinkblende Zinkvitriol und oktaëdrische Pseudomorphosen von Ziegelerz, wahrscheinlich nach Zinkblende.

Tertiäre Erze, entstanden durch Auflösung der secundären und Wiederabsatz in Sandstein und Dolomit: Cerussit, Malachit, Caledonit, Linarit (die beiden letzteren fast stets mit Cerussitkern), Rotkupfererz, zum Teil mit Kern von gediegen Kupfer, Kupferpecherz, Kieselkupfererz. Die Auslaugungsproducte der erwähnten gelbgrünen Oxydationsproducte der arsen- und antimonhaltigen primären Erze werden als Olivenit, Klinoklas (?) und Erinit (?), andererseits als dem Bayldonit und Chenevixit nahestehend gedeutet. Zeisiggrüne ockerige Massen zeigen nennenswerten *Vd*-Gehalt. Andere Zersetzungen führten zu Mottramit. Weiter: Mimetesit, Zinkspat (eine *Cd*- und *Fe*-reiche Abart in scharfen Krystallen {0224}, {4014}), Hydrozinkit, Aurichalcit, Calamin.

Die Verteilung der genannten Erze ist sehr scharf. Die Entstehung der Lagerstätte wird auf Verkieselung der Sandsteine und Dolomite an einer Überschiebung und magmatische Zuführung der Erze zurückgeführt.

Stutzer pflichtet dieser Entstehungserklärung nicht bei, sondern hält die Lagerstätte für eine metasomatische. Die von Maucher zur Festigung seiner Annahme betonte Verkieselung der Dolomite bringt Voit mit den vielfach in Südafrika beobachteten Verkieselungen von Dolomit durch circulierendes Tageswasser in Verbindung.

Ref.: Erich Kaiser.

**36. R. Schubert (in Wien): Die nutzbaren Minerallagerstätten Dalmatiens** (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1908, 16, 49—56).

Es werden behandelt: I. Kohlen. II. Eisenerze, meist kleine unbedeutende Nester von Bohnerz und Brauneisenstein. Hämatit von Ivine vodice, den Raibler Schichten angehörig. Pyrit bei Plavno in grauen Thonen, auch in Limonit umgewandelt. Magnetitsand der Insel Mortex. III. Manganerze: Pyrolusit aus Spas oberhalb Mišić in Spizza, erdige Manganerze an mehreren Punkten als Kluftausfüllungen in der Kreide. IV. Bleiglanz zwischen Plavno und Golubić (Dosnicaursprung), weiter bei Kljake an Werfener Schichten gebunden. Dagegen in melaphyrähnlichem Eruptivgestein von Podosoje bei Vrlika. V. Silberhaltiger Bleiglanz bei Milievic. VI. Kupferkies bei Plavno, auch auf der kroatischen Seite der Velebits bei Sv. Rok. VII. Zinnober von Spizza bei Peroč als Imprägnation von Schiefen und Kalkbänken der Werfener Schichten und bei Donja glavica im Dolomit der Werfener Schichten in einem Spalten- und Gangnetze. VIII. Antimonglanz als Begleiter des Zinnobers. IX. Asphalt an verschiedenen Punkten. X. Beauzit des Kartenblattbereiches Novigrad-Benkovac im Tertiär und der Gegend von Drnis und Knin als zusammen-geschwemmte Lösungsproducte von Kalken, oft mit großem *SiO<sub>2</sub>*- und *Fe*-Gehalt.

Ref.: Erich Kaiser.

**37. O. v. Linstow** (in Berlin): **Das Kupferschieferlager in Anhalt** (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1908, 16, 56—62).

Im wesentlichen Zusammenstellung der geologischen Daten. Die Fortsetzung des Kupferschieferflötzes der Mansfelder Gegend nach Anhalt hin tritt nicht nur zutage, sondern besitzt auch unterirdisch große Verbreitung und einen abbauwürdigen Metallgehalt.

Ref.: Erich Kaiser.

**38. J. V. Želízko** (in ?): **Das Goldvorkommen in Südböhmen** (Ebenda 63—65).

Außer in Seifen erfolgt Abbau eines Quarzes bei Kasejowitz, der einen hohen Goldgehalt besitzt (pro 1000 kg Quarz 24,3, 84 bzw. 48 g *Au*). Der Quarz soll außer goldhaltigen Schwefel-Arsenkiesen auch Goldtellurerze, wie Nagyagit, Petzit, Sylvanit [nähere Angaben fehlen. Ref.] führen.

Ref.: Erich Kaiser.

**39. O. Stutzer** (in Freiberg i. S.): **Versuche über das Eindringen schmelzflüssiger Metallsulfide in Silicatgesteine** (Ebenda 119—122).

Beim Abbruch der Grundmauer eines Schmelzofens in Halsbrücke zeigte sich die Schamotte des oberen, und Freiburger Biotitgneiß des unteren Teils von Metallsulfidarn, besonders Bleiglanz, ganz durchsetzt, an einzelnen Stellen rote Mennige als Oxydationsproduct des Bleiglanzes. Von J. B. Cotta schon beschriebene Stücke aus der Sohle eines alten Flammofens in Muldenhütten bei Freiberg zeigten unter dem Mikroskop Sulfidmassen auch in einzelne Mineralien eingedrungen.

Versuche mit feinerstoßenen Metallsulfiden und Silicatgesteinen (Gneiß, Gabbro, Porphyry) in Graphittiegeln wurden so vorgenommen, daß die vorgewärmten Gesteinsbrocken der Sulfidschmelze zugesetzt wurden, um ein bei anderen Versuchen erhaltenes völliges Aufschmelzen der Gesteine zu vermeiden. Bei Gabbro von Roßwein und Magnetkies bzw. Bleiglanz-Zinkblende zeigte sich ein Eindringen der Metallsulfide in die Silicate. Plagioklas war stellenweise, Diallag zum größten Teil aufgeschlossen. Einwirkung von schmelzflüssiger Zinkblende und Bleiglanz auf Freiburger Gneiß zeigte nur noch Quarz und Feldspat frisch, letzteren mit zahlreichen zarten Bleiglanz-Zinkblendeadern parallel der Spaltbarkeit, parallel Rissen und Sprüngen angeordnet, ohne daß die Orientierung der einzelnen Bruchstücke geändert war. Neben mechanischer Zertrümmerung fand auch chemische Auflösung statt. Bleiglanz durchsetzt als jüngere Bildung in netzartigem Gewirr die Zinkblende. Gebildetes Glas enthält zahlreiche Zinkspinnelskelette und -krystalle, letztere oft mit klarem, an Globuliten freien Krystallisationshof. Die Versuche werden für die Deutung magmatischer Injektionsgänge verwertet.

Ref.: Erich Kaiser.

**40. R. Michael** (in Berlin): **Das Manganerzorkommen in der Nähe von Ciudad Real in Spanien** (Ebenda 129—130).

Südlich und südöstlich von Ciudad Real treten, an Verwitterungs- und Zersetzungsproducte der Basalte und Basalttuffe gebunden, zum Teil umgelagerte Schichten (regellos angeordnete Körner, Schnüre, Bänder, Knollen, Concretionen) von Psilomelan auf, die mit den Basalteisensteinen des Vogelberges verglichen werden.

Ref.: Erich Kaiser.



**41. F. W. Voit** (in Berlin-Steglitz): **Übersicht über die nutzbaren Lagerstätten Südafrikas** (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1908, 16, 137—144, 191—216, 348).

Die Arbeit enthält einen ausführlichen Überblick über die geologischen Verhältnisse von Südafrika, auf Grund eigener Anschauung und unter Beibringung zahlreicher anderer Auffassungen und Bezeichnungen, als sie in der zusammenfassenden Darstellung von Hatch und Corstorphine (Geology of South Africa, London 1905) gegeben sind.

Von Lagerstätten, die eine besondere Classification erhalten, werden die Transvaals besonders berücksichtigt, ohne daß in jedem Falle eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Lagerstätte gegeben wird.

1. Eruptive Lagerstätten. Gediegen Gold von Ayrshire Mine in Lo Magundis District in Mashonaland, an einen Hornblendegneiß gebunden, außerdem in Blattform und zackigen Krystallen in den Diabasen der Witwatersrandformation. — Gediegen Kupfer in einem Syenitgang im Zululand, am Umzhlatuzi-Fluß.

Magnetitlagerstätten in den basischen Nachschüben des Bushveldtgranites; Chromit (meist ein chromsäurehaltiger Magnetit, in einem Falle mit 24,8 Cr, 41,35 Fe, Pt und Au in verschwindenden Mengen) in Pyroxeniten des Bushveldt, ziemlich rein aus Rhodesia. Zinnerz in den Graniten nordwestlich Piet-Potgietersrust. Sulfidische Erze fast nur in basischen Gesteinen: Kupferkiesimprägnationen im Granit bei Pietersburg, in basischen Segregationen des Granits am Buffalo; Bornit im Hypersthenit von Ookiep. Korund in bedeutenden Ansammlungen am Granitcontact gegen krystalline Schiefer besonders bei Leydsdorp. Magnesit, hervorgegangen aus der Peridotitumlagerung bei Kaapmuiden. Asbest in krystallinen Schiefen von Isitilo im Zululand, in den Dolomiten eingelagerten Serpentin im Carolina-District.

Die südafrikanischen Diamantlagerstätten erfahren eine ausführliche Beschreibung im Anschlusse an die Literatur und unter Berichtigung früherer Angaben des Verfs. (vergl. diese Zeitschr. 46, 617). Der Kimberlit wird als ein Erstarrungsgestein, nicht als Tuff oder Breccie, sondern als ein Intrusivgestein aufgefaßt, petrographisch als ein porphyrisches Pyroxen-Olivin-glimmergestein, »das den Harzburgiten nicht zu fern steht, und zwar einer porphyrischen, glimmerreichen Abart desselben«. Durch Reichtum an Urausscheidungen und Nebengesteinsfragmenten hat es dann den einer Breccie (besser eines Agglomerates) ähnlichen Charakter angenommen. Die Kimberlitpipes, die Verf. als Kimberlitstöcke bezeichnet, sollen bestimmt keine offenen Krater darstellen, sondern als Batholithen [später als Pseudo-Ethmolithe bezeichnet] aufzufassen sein. Kimberlitgänge in Spalten sollen sich von den Kimberlitstöcken durch das feinere Korn der ersteren und das Fehlen von Granat-Pyroxenconcretionen (der Urausscheidungen) in ersteren unterscheiden. Die Ausfüllung der Gänge soll der Grundmasse der Stöcke entsprechen. Die Urausscheidungen, die zur Bildung eines den Eklogiten nahestehenden Gesteins führten, sollen eine Tiefenkrystallisierung darstellen, deren Producte durch Nachschübe weiter emporgetrieben wurden und dann durch »die Krystallisierung in situ« unter Bildung eines den Harzburgiten nahestehenden Gesteines verkittet wurden.

Die relativ seltene Verknüpfung von Diamant mit Granat und Pyroxengesteinen lehre, daß im Stadium der Tiefenkrystallisierung die Verhältnisse zur Bildung der Diamanten nicht günstig lagen. Seine Verknüpfung mit dem Cement des Kimberlites lehre, daß es mit dem Stadium verknüpft sei, wo mit dem



Empordringen des Magmas das Empordringen von Gasen und deren Entwicklung verbunden war, wobei sich der Diamant als ein dem Kimberlitmagma eigener primärer Bestandteil ausgeschieden habe.

2. Schichtige Lagerstätten primärer Natur: Gediegen Platin unweit Greytown, Natal. Oxydische Erze: Roteisenstein von Kaapmuiden, vielfach goldhaltig (Eisenquarzite südlich Bulawayo). Eisenhaltige Quarzite von Timeball Range, südlich Pretoria, eisenhaltige Schiefer von Zeerust und im Rustenburg-District. Die starke Fältelung aller dieser Schichten wird auf chemischen Umsatz infolge circulirender Metallösungen und dadurch bedingte Volumvergrößerung zurückgeführt. Sulfidische Erze: Fahlbandartige Vorkommen von Eisen- und Kupferkies. Die Kieslager, die goldführenden Conglomerate des Witwatersrand, die Ventersburg-Conglomerate u. a. gehören ebenfalls hierher; in bezug auf die Entstehung des Goldgehaltes spricht sich Verf. zugunsten der Präcipitationstheorie aus. Im Anhang zu den schichtigen Lagerstätten werden Graphit, Marmor, Kohle, Erdöl besprochen.

3. Pegmatite und Pneumatolysen: Zinnerzlagerstätten an der Grenze von Swaziland und Transvaal bei Oshoek und M'Babane, hier Pegmatite, imprägniert mit Zinnerz, Monazit, Aeschynit, Fergusonit. Auf Forbes Reef bei M'Babane enthält ein reiner Andesingang ganz flache, große Zinnerzkrystalle mit drahtförmigem gediegen Gold. Im nördlichen Transvaal bei Groenfontein sind Ganggranite mit derbem Zinnerz imprägniert, welches reichlich an Chalcedonbändern in der Mitte beobachtet wurde. Riesensphärolithe von Turmalin und Molybdänglanz auf Appingendam am Sterkfluß. Monazit im Low Veldt des Bushveldtgranits östlich Vlaaklaagte in großen derben Massen (zum Teil 50 kg schwer) mit Fluorit und Quarz.

4. Hydatogene Nachschübe auf Gesteinsgängen. Gold, gediegen, unregelmäßig verteilt in Bündeln und Aggregaten in Biotitdiabasgang in krystallinen Schiefen, »Louis Moore« Mine im Low Veldt. Smaltin in Aktinolith-Orthoklasgang bei Balmoral. Ähnliche Vorkommen am Witwatersrande, wo Diabasgänge zu Erznachschüben (Eisenkies, Gold) Veranlassung gaben.

5. Erzgänge, zumeist in Beziehung zu basischen Gesteinen. Goldquarzgänge in den krystallinen Schiefen, abbauwürdig nur in den oberen Teufen, hauptsächlich im Barberton-District. Analoge Vorkommen im Swaziland, im Vryheid-District, im Zululand. Leydsdorp im nördlichen Transvaal. Namentlich die Itabirite erweisen sich reich. In Rhodesia scheinen günstigere Verhältnisse vorzuliegen. Kupfererzgänge sind eng an Diabase geknüpft im nördlichen Transvaal auf Farm Berkenrode. Am Khanfluß, 40 km von der Station Arandis der Otavibahn in Deutsch-Südwestafrika, ist eine Zerrüttungszone am Contact eines feinkörnigen Augitsyenit mit Pegmatit mit Buntkupfererz und Quarz imprägniert. Bei Piedra Grande, Provinz Mossamedes, Angola treten auf linsenförmigen Quarzmassen im Granit Kupferglanz und Kupferkies auf. Hierher gehören auch die vom Verf. besprochenen Kupfererzvorkommen (Ausz diese Zeitschr. 42, 629) von Deutsch-Südwestafrika. Zinnerzerzgänge bei Mallalane an der nördlichen Swazilandgrenze.

6. Erzlager und metasomatische Lagerstätten. Golderze vom Witwatersrande. Kupfererzlager von Angola (vergl. Voit, Ausz diese Zeitschr. 40, 572). Zinnerzvorkommen im Roosberg-District, Transvaal, Imprägnation im Granitcontact. Goldquarzflöze von Lydenburg. Bleiglanz im Dolomit bei Malmani, Manganerzlager der Farm Doornhoek. Bleiglanz-Zinkblendeimprägnationen im völlig tremolitisierten Dolomit auf Witkop, östlich von Malmani.

7. Eluviale Seifen. Goldseifen, Zinnerzseifen an verschiedenen Stellen. Diamantseifen in Transvaal, am Limpopo, hier mit bis zu Fingergliedgröße anwachsenden Korunden, blutroten Granaten, Titaneisenkörnern.

8. Alluviale Seifen. Gold spärlich, Zinn verbreiteter, Diamant vielfach.

Ref.: Erich Kaiser.

42. H. Merensky (in Johannesburg): Neue Feststellungen über das Vorkommen von Diamanten in Diabasen und Pegmatiten (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1908, 16, 155—158, 344, 346—347).

F. W. Voit (in Berlin-Steglitz): Diamanten in Diabasen (Ebenda 169—170, 215—216, 345—346, 347—348).

Merensky bespricht seine in dieser Zeitschr. 46, 618 bereits wieder-gegebene Ansicht, daß die Seifendiamanten wenigstens im Gebiete des Vaalflusses nicht aus unbekannten Kimberlitvorkommen, sondern aus Diabasgesteinen stammen. Andererseits soll nach Corstorphine der Diamant im Somabula-Wald an Pegmatit gebunden sein, sodaß der Diamant damit als primärer Bestandteil dreier sehr abweichender Eruptivgesteine in Südafrika nachgewiesen sei.

Voit weist demgegenüber darauf hin, daß ein Nachweis in Diabasen nicht gelungen sei, wenn auch alluviale Seifen möglicherweise, wie Voit selbst 1907 zuerst ausgesprochen hat, auf Diabase zurückzuführen seien, daß aber die eluvialen Seifen auf intrusive Kimberlitstöcke zurückgeführt werden müßten.

Ref.: Erich Kaiser.

43. K. A. Redlich (in Leoben) und F. Cornu († in Leoben): Zur Genesis der alpinen Talklagerstätten (Ebenda 145—152).

Die Magnesitlagerstätte am Häuselberg bei Leoben zeigt Kalke mit Grünschiefer (mit primärem Chlorit, zum Teil in Chlorit umgewandeltem Biotit, Albit, Quarz und Calcit, Epidot, großem Magnetitoktaedern, grüner Hornblende) und Phyllitzwischenlagen. In Grünschiefern finden sich auf Kluftflächen: Kupferkies, Malachit, Kupferlasur, Pyrit ( $\{111\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{210\}$ ). Graphitische Schiefer führen Quarz, Muscovit, Graphit, reichlich Rutil und Zirkon. Phyllit und Kalk schließen eine Magnesit-Talk-Rumpfitlinse ab. Der Magnesit ist pinolithisch entwickelt, von graphitführender Phyllitsubstanz umgeben, und umschließt selbst Talk.

I. Grauer dichter Magnesit, Analyse von F. Ratz,

II. Pinolithischer Magnesit, > > R. Seller.

	I.	II.
$CO_2$	49,70	49,29
$FeO$	2,95	1,90
$CaO$	6,44	0,56
$MgO$	39,17	43,84
Unlöslich	2,13	4,22
	<hr/> 400,00	<hr/> 99,81

In Zwischenräumen Rumpfit und Epidot. Der Rumpfit ist lichtgraugrün bis gelblichgrau, deutlich spaltbar, gebogen und gekrümmt. Brechungsexponenten  $\alpha' = 1,586$ ,  $\gamma' = 1,591$  (Immersionmethode), schwach zweiaxig (Axenwinkel bis  $5^\circ$ ), schwach doppelbrechend. Zusammensetzung  $SiO_2$  28,98,  $Al_2O_3$  38,60,

*FeO* 8,04, *MnO* und *CaO* Spuren, *MgO* 13,11, *H<sub>2</sub>O* 11,31. Summa 100,01. Spec. Gewicht 2,762.

Graphit, Rutil, Zirkon sind als primäre Bestandteile der umgewandelten Thonschiefer ebenfalls in den Rumpfitschiefern enthalten, ebenso Dolomitidioblasten. Die Lagerstätte ist entstanden durch Eindringen von Magnesia-lösungen in eine ursprünglich vorhandene Kalkbank und dadurch bedingte Umwandlung zu Magnesit, wobei die Thonschiefer in Rumpfit umgewandelt wurden unter Talkausscheidung in Hohlräumen und auf der Grenze des Magnesits und Talks.

Am Kaintaleck bei Oberdorf im Tragößtal bei Bruck an der Mur treten ebenfalls in einer Serie stark metamorphosierter Schichten an der Kalk-Thonschiefergrenze Magnesite auf, die nicht als sedimentäre Bildungen aufzufassen sind. Thonschiefer sind ebenfalls in ein Talk-Rumpfitaggregat umgewandelt; Zusammensetzung des Rumpfits: *SiO<sub>2</sub>* 29,97, *Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* 36,92, *FeO* 11,18, *CaO* Spuren, *MgO* 12,48, *H<sub>2</sub>O* 9,81. Spec. Gewicht 2,690. Lichtbrechung  $\gamma'$  1,579,  $\alpha'$  1,575.

Das von Weinschenk (Ausz. diese Zeitschr. 16, 316) beschriebene Vorkommen von Mautern, unweit St. Michael bei Leoben, zeigt ebenfalls Rumpfitbildung. Der Kalk ist in Dolomit (*CaO* 29,11, *MgO* 19,01, *FeO* 2,88, *CO<sub>2</sub>* 45,04, Gangart (Natronphlogopit) 4,22) umgewandelt. Im Talk treten nicht Magnesit-, sondern Dolomitidioblasten auf.

Der Pirkerkogel bei Kammern östlich von Mautern zeigt Talk als Lagergänge, die im Schiefer aufsetzen.

In allen Fällen wird der Rumpfit (Gegensatz zu Weinschenk) als Nebenproduct bei der Talkbildung betrachtet.

Ref.: Erich Kaiser.

**44. F. Cornu** († in Leoben) und **M. Lazarevič** (in Leoben): **Zur Paragenesis der Kupfererze von Bor in Serbien** (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1908, 16, 153—155).

Gangförmige Lagerstätten sind an ein Andesit-Massiv gebunden, sämtlich an kaolinisiertes oder propylitisiertes Gestein. Auftretende Mineralien:

Covellin (vergl. Stevanović, Ausz. diese Zeitschr. 44, 349), teils Schuppen, teils Adern und Gänge im Pyrit bildend. In Hohlräumen des propylitisierten Andesits blättrige Ausbildung. Auch mit Enargit innig verwachsen, in dessen Drusen dachziegelartig gruppierte Krystalle {0001}, {1011} auftreten; spec. Gewicht 4,527.

Enargit reichlich, teils in grobkörnigen Aggregaten mit Covellin und Pyrit, teils in Kryställchen {001}, {100}, {110}, hiernach prismatisch.

Pisanit in langfaserigen, grünlichblauen bis tiefdunkelblauen Aggregaten. Schwefel, Kaolin.

Ref.: Erich Kaiser.

**45. M. A. Nowomejsky** (in Bargusin, Transbaikalien): **Das Vorkommen von Glaubersalz (Mirabilit) und Solquellen am Jenissej-Flusse in Sibirien** (Ebenda 159—161).

Der Wartschy-See im Gouvernement Jenissej steht auf einem Mirabilit-lager, das thonige Zwischenlagen enthält und wieder von Thon überdeckt ist. Es ist eine 5,33—6,0 m mächtige Ablagerung, deren Inhalt auf 2 $\frac{3}{4}$  Millionen Tonnen berechnet wird. Die Zusammensetzung ist, abgesehen von mechanischen

Beimengungen, ziemlich constant. [ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  40,10,  $\text{CaSO}_4$  0,56,  $\text{Cl}$  Spuren, mechan. Beimengung 1,55,  $\text{H}_2\text{O}$  56,79.] Aus einem Schachte in diesem Mirabilit trat eine wesentlich Kochsalz führende Solquelle aus.

Ref.: Erich Kaiser.

**46. K. Andree** (in Marburg, Lahn, früher in Claustal): **Über den Erhaltungszustand eines Goniatiten und einiger anderer Versteinerungen aus dem Banderz des Rammelsberger Kieslagers** (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1908, 16, 166—167).

Der von Wiechelt (Ausz. diese Zeitschr. 42, 633) erwähnte Goniatit zeigt Pyrit als Auskleidung der Goniatitenschale mit Krystallen in dessen Kammern. Die Verdrängung der Schale erfolgte nicht durch Baryt. Der Pyrit muß in den Goniatit eingedrungen sein, als noch ein Teil der Kalkschale vorhanden war. Derartiger Pyritabsatz ist nicht denkbar, wenn der Goniatit in einem Kalkstein gesessen hätte oder in Kalkschlamm eingebettet gewesen wäre, welcher zugleich mit dem Erzabsatz entfernt wurde. Die Erhaltung dieses, wie später gefundener Fossilien, bestätigt die Wiechelt'schen Schlußfolgerungen.

Ref.: Erich Kaiser.

**47. R. Pilz** (in Papazlik, Kleinasien, früher in Huelva): **Die Erzlagerstätten von Cartagena in Spanien** (Ebenda 177—190).

Schiefer und Dolomite als »Grundgebirge« werden von Eruptivgesteinen durchbrochen (vergl. die Osann'schen Beschreibungen, Ausz. diese Zeitschr. 18, 540; 23, 292), von denen hier Andesite als Nebengestein und Bringer der Erzgänge besonders interessieren.

Das Eruptiv-Massiv des Cabezo Rajado enthält ein Spaltensystem, das zum Teil in dem Eruptivgestein, zum Teil in einer Schieferscholle mit reicher Erzführung aufsetzt. Erze: Zinkblende, Bleiglanz, Pyrit mit Calcitgangart. Ähnliche Verknüpfung an den Eruptivcontact und Verteilung der Erze vornehmlich auf das Nebengestein ist auch an anderen Vorkommen beobachtet worden.

Den Schiefern epigenetisch eingelagert in Form von Spältchen und unregelmäßigen Hohlräumen treten Bleiglanz, Zinkblende, Pyrit, bisweilen Kupferkies am Cabezo de Sancti Spiritu auf. Das erzführende Gestein wird als Manto de los azules bezeichnet; in ihm ist das Erz unregelmäßig verteilt. Als Ausgehendes dieses Lagers treten große Bleicarbonat- und Brauneisenerzmassen auf, von denen die letzteren an Silber stark angereichert sind. In Beziehung zu dem Hangenden des Manto de los azules stehen die Zinnerzvorkommen zwischen dem Cabezo de Sancti Spiritu und dem Barranco del Avenque, meist Holzzinn führend. Das Dolomitgebirge der Umgebung zeigt Lagerstätten hauptsächlich secundärer Mineralien: manganhaltige und -freie Brauneisenerze, Bleicarbonat und Galmei; als Reste der primären Erze: Bleiglanz, Zinkblende und unter dem Grundwasserspiegel Mangan- und Eisenspat.

Auf die bergbaulichen und bergwirtschaftlichen Einzelheiten kann hier nur verwiesen werden.

Ref.: Erich Kaiser.

**48. M. Priehäuser** (in München): **Die Flußspatgänge der Oberpfalz** (Ebenda 265—269).

Die hercynischen Gänge liegen zwischen den Stationen Schwarzenfeld und



Nabburg der Linie Regensburg—Hof, an Granit gebunden. Der Flußspat erscheint grobkristallinisch-körnig, selten in schlecht begrenzten rauh würfelförmigen Kristallen. Begleiter: Quarz, Baryt, selten silberhaltiger Bleiglanz, selten Uranglimmer, mit ganz unregelmäßiger Füllung und Erstreckung. Charakteristisch ist die Bildung von Kaolin in dem umgebenden Granit, die ebenso wie die Füllung der Flußspatgänge auf thermale Prozesse zurückzuführen ist.

Ref.: Erich Kaiser.

**49. K. A. Redlich (in Leoben): Die Erzlagerstätten von Dobschau und ihre Beziehungen zu den gleichartigen Vorkommen der Ostalpen (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1908, 16, 270—274).**

Hirschkohlung Erbstollen: Siderit, Quarz, Kupferkies, Bleiglanz, Weißnickelkies, Fahlerz und Speiskobalt setzen gangförmig in Sericitschiefern auf. — Bei Maßörter nordöstlich von Dobschau werden Siderite abgebaut, die aus der Umwandlung von Kalken durch Eisenlösungen entstanden sind. — Altenberg und Bohnkogel bei Neuberg in Steiermark: die spateisenführenden Erzmittel, die früher als dem Nebengestein parallel eingelagerte Massen aufgefaßt wurden, sind epigenetischer Natur. Quarzporphyre führen gut ausgebildete Arsenkieskristalle. — Der Erzberg in Steiermark wird ebenfalls als ein metamorphes Kalklager gedeutet.

Ähnliche Vorkommen lassen sich bis nach Salzburg hinein verfolgen. Die in der Umgebung von Dobschau lagerförmigen, dort, wo Kalke auftraten, an deren Metamorphose geknüpften Erzlagerstätten werden mit den Quarzporphyreruptionen in Verbindung gebracht.

Ref.: Erich Kaiser.

**50. W. Edlinger (in Lancelot [Herberton]): Einige Bemerkungen über die Zinnerzlagerstätten des Herberton Districts in Queensland (Ebenda 275—279, 340—343).**

Primäre Lagerstätten. Zinnerzgänge in Form unregelmäßiger Erzkörper sind an die Grenze von Granit und Schiefer gebunden, vornehmlich an letzteres Gestein. Die Gangmasse ist mit wenigen Ausnahmen ein Product metasomatischer Prozesse. An Stelle des Feldspates traten Quarz, Chlorit, Lithiumglimmer, Serizit, Flußspat, Topas, Turmalin, Beryll, Eisenspat, Zinnerz und als Begleiter des letzteren häufig Eisenkies, Kupferkies, Arsenkies, Wolframit, Molybdänglanz, Wismut, Wismutcarbonat, Wismutglanz, Magnetit, Bleiglanz, Zinkblende, Zinnkies, Scheelit, selten Gold, Magnetkies, Monazit, Covellin, Bornit, Kupferglanz und die sekundären Cerussit, Zinkspat, Azurit und Malachit. Zinnerz, seine Begleiter und die Gangarten treten selten kristallisiert auf.

Die an die Schiefer gebundenen Vorkommen sind entweder echte Spaltengänge, räumlich verbunden mit Gängen der kiesigblendigen Bleiformation oder Eruptivgängen, oder unregelmäßige Erzkörper, in inniger Verknüpfung mit dem Nebengestein und mit der Mineralcombination Chlorit-Zinnerz, oder Zinnzwitter in klüftigen Quarziten bzw. Porphyren. In den Graniten treten keine echten Spaltengänge auf, sondern vornehmlich Greisenbildungen; Gangmasse und Nebengestein gehen ineinander über. In einer reinen Gangmasse von Serizit oder in verworrenem Chlorit liegt das Zinnerz eingebettet oder die Gangarten (Quarz, Chlorit, Turmalin usw.) und Erze (Zinnstein, Kupferkies, Pyrit, Bleiglanz, Zinkblende, Wolframit, Wismuterze usw.) bilden richtungslos-körnige Gemenge.

Zinnseifen verschiedenen Alters und verschiedener Zusammensetzung sind

an die Zerstörung von Greisenbildungen geknüpft und zeigen im allgemeinen das Zinnerz ziemlich gleichmäßig verteilt, in der Regel in den tieferen Teilen nicht unwesentlich angereichert. Seltener Begleiter ist in den Seifen Gold in kleinen Flittern, dünnen Blättchen und Körnern, deren Gewicht kaum  $\frac{1}{2}$  g erreicht.

Ref.: Erich Kaiser.

**51. R. Lachmann** (in Hamburg): **Neue Ostungarische Bauxitkörper und Bauxitbildung überhaupt** (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1908, 16, 353—362).

**B. Lotti** (in Rom): **Ostungarische und italienische Bauxite** (Ebenda 504—504).

**J. von Szádeczky** (in Klausenburg): **Bemerkungen zu „Neue Ostungarische Bauxitkörper und Bauxitbildung überhaupt“** (Ebenda 504—505).

**R. Lachmann** (in Hamburg): **Erwiderung** (Ebenda 505—506).

Nach Lachmann treten im Bihar-Gebirge Bauxite auf einem von Dolinen zersessenen Kalkplateau, anscheinend regellos verteilt, auf. Es sind entweder eluviale Bauxitseifen oder autochthone unregelmäßige Linsen und Körper im Kalk. Die Erze sind rotbraun gefärbt, haben gleichmäßig muscheligen bis parallelepipedischen Bruch und eine feinkörnig sphärolithisch-porphyrische Structur. Als Mineralien werden genannt: Diaspor, Hydrargillit, Korund, Magnetit und dichte Grundmasse von Roteisen. Aus den technischen Analysen ergibt sich für verschiedene Vorkommen:  $Al_2O_3$  44,25—65,5,  $SiO_2$  0,8—2,88,  $Fe_2O_3$  20,34—30,8,  $TiO_2$  2—3,68,  $H_2O$  11,4—12.

Die Entstehung dieser Bauxitvorkommen wird zurückgeführt auf metasomatische Prozesse (Gegensatz zu Szádeczky, Ausz. diese Zeitschr. 44, 72) durch aufsteigende Lösungen. Die Bildung erfolgte unabhängig von tectonischen Vorgängen. Das Aluminium wird aus dem primären Thongehalt der die Erze umhüllenden Kalke hergeleitet, indem ascendente Lösungen von sulfidischem Eisen auf den primär vorhandenen Thon eingewirkt haben sollen. Durch intensive Oxydation seien dann die sulfidischen Eisenerze in Magnetit, Göthit, Brauneisen verwandelt; die als Zwischenstufe gebildeten Sulfate des Eisens und Aluminiums seien allmählich durch Hydroxyde ersetzt worden.

Lotti bespricht die Bauxitvorkommen von Pescosolido im Lirital in der Terra di Lavoro (Abruzzen) (vergl. Lotti, Ausz. diese Zeitschr. 41, 279, sowie d'Achiardi, Ausz. von Analysen diese Zeitschr. 41, 261). Der Bauxit lagert bankförmig discordant auf einer unregelmäßig höckerig gestalteten, ausgezackten Kalkfläche auf und dringt, zahlreiche Kalkbrocken umhüllend, in Hohlräume des Kalksteins ein, sodaß eine Breccie mit bauxitischem Bindemittel entsteht. Aus dem concordanten Verbande mit hangenden Kalken wird auf marine Bildung der Bauxitlagerstätte geschlossen. Lotti entscheidet sich jetzt dahin, daß auf dem Kalkuntergrunde Eisen- und Thonerde-führende Lösungen sich ausbreiteten und unter Austausch der Basen ausgefällt wurden.

Szádeczky verteidigt seine früheren Ausführungen über die rein hydrothermale Bildung des Bauxits (Ausz. diese Zeitschr. 44, 72), in denen auch eine genauere Mineralbeschreibung gegeben ist. Die von Lachmann herangezogenen chemischen Prozesse bezeichnet Szádeczky als sehr »problematisch«.

Ref.: Erich Kaiser.

**52. A. Schmidt** (in Wunsiedel): **Eisenglanz und seine Verarbeitung im Fichtelgebirge** (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1908, 16, 362—363).

Die verschiedenen Vorkommen von Eisenglanz im Quarz, im Gneiß, im Steinachgranite, im Greisen und im Porphyr werden näher besprochen, hinsichtlich ihrer Genesis und ihrer Ausbeutung erläutert.

Ref.: Erich Kaiser.

**53. B. Lotti** (in Rom): **Die Gypse des toskanischen Erzgebirges und ihr Ursprung** (Ebenda 370—374).

Gyps tritt vornehmlich im Obermiocän und Rhät, ausnahmsweise im mittleren Lias und im Eocän auf. In den als metamorph, aus der Sulfateinwirkung auf sie begleitende Kalke hervorgegangen gedeuteten Rhät-Gypsen treten die allseitig ausgebildeten Quarzkrystalle auf (»Rauchquarze von Chianciano«), die den primär-sedimentären Gypsen des Miocäns fehlen. Zur Erklärung der Beschränkung der Sulfatisierung nur auf die Rhätkalke wird auf die örtliche Verknüpfung mit Erzlagerstätten hingewiesen. Es sind dies Antimonerz-, Eisenerz-, Manganerz-, Eisenkies-, Galmeilagerstätten. Diese sind ebenso wie die Gypsmassen von verschiedenen Stufen des Rhät eingeschlossen. Beide sind aber vornehmlich an die liegende und hangende Grenze gebunden.

Das Eindringen der Erzlösungen, die auch zur Sulfatbildung Anlaß boten, gerade in die Rhätschichten ist dadurch bedingt, daß Rhätkalke als permeables Glied zwischen fast impermeable Stufen eingeschaltet sind.

Ref.: Erich Kaiser.

**54. F. Cornu** († in Leoben): **Die Mineralien der Magnesitlagerstätte des Sattlerkogels (Veitsch)** (Ebenda 449—456).

Durch Eindringen von Magnesiabicarbonaten in Kalkmassen sind als primäre Mineralien der Magnesitlagerstätte gebildet: Magnesit, primärer Dolomit, Pyrit, Talk. Secundäre Kluftausfüllungen bilden: Quarz, secundärer Dolomit, Ankerit, Aragonit, Kalkspat, Rumpfit, Bergleder, Kerolith?, Pyrolusit und Wad, Pyrit. Auf Sulfidgängen in der Magnesitlagerstätte zeigen sich als primäre Mineralien: Quarz, Kupferkies, Antimonfahlerz, Pyrit und als daraus hervorgegangene secundäre Mineralien: Malachit, Azurit, Thrombolit, tirolitähnliches Mineral, Chrysokoll, Kupferpecherz, Limonit, Göthit und als recente Bildungen: Aragonit als Sinterbildung und Epsomit als Ausblühung.

Die einzelnen Mineralien werden in ihren Eigenschaften beschrieben, die hier nicht wiedergegeben werden können.

Ref.: Erich Kaiser.

**55. K. A. Redlich** (in Leoben): **Zwei neue Magnesitvorkommen in Kärnten** (Ebenda 456—458).

In der Nähe des Millstätter Sees, an der Millstätter Alpe und bei St. Oswald, ist neuerdings Magnesit aufgeschlossen worden. Kalke sind fast vollständig in Magnesit umgewandelt, der bei St. Oswald hohen  $Fe_2O_3$ -Gehalt (9,81, bezw. 11,56 %) hat.

Ref.: Erich Kaiser.

**56. E. Reuning** (in Swakopmund, früher in Gießen): **Goldbergbau in South Mahratta, insbesondere die Goldfelder zu Dharwar in Vorderindien** (Ebenda 483—487).

Die Goldquarzgänge von Dharwar werden als Lagergänge aufgefaßt und sollen sich auf Aufreißungsklüften in den Graphitschiefern des Nebengesteins abgesetzt haben.

Das Gold tritt als Freigold in kleinen Flitterchen, manchmal auch in kristallinen Körnchen und Wachstumsformen auf kleinsten Fugen und Rissen im Quarz auf, während Arsenkies, Kupferkies, Pyrit, Eisenoxyd und Hydroxyd im und am Graphit auftreten, der den Goldquarz in Bändern kreuz und quer durchsetzt.

Ref.: Erich Kaiser.

**57. Rose (in ?): Zur Frage der Entstehung des nassauischen Roteisensteinlagers** (Zeitschr. f. prakt. Geol. 1908, 16, 497—501).

Gegenüber Lotz, Harbort, Krecke und Hatzfeld (Auszüge diese Zeitschrift 41, 626; 42, 630; 46, 421) sucht Verf. nachzuweisen, daß der sogen. Flußeisenstein der nassauischen Roteisensteinlager primär, der eigentliche Roteisenstein aber vorwiegend als sekundär aus Flußeisenstein entstanden anzusehen sei. Die Anreicherung an Eisen erfolgte hauptsächlich aus dem Nebengestein (Schalstein, Diabas) und dauert auch heute noch fort. Für die Entstehung der primären Erzlager nimmt Verf. eine zwischen Krecke und Hatzfeld vermittelnde Stellung ein, indem er Zufuhr von Kalklösung in ein durch die vorhergehenden Diabaseruptionen an Eisen reiches Wasser annimmt, dabei aber die spätere Zufuhr von Eisen durch neue Exhalationen nicht leugnet. Während im Dillenburg (Lotz) und Fachinger Gebiete (Hatzfeld) das Lager niveaubeständig sei, sollen an der mittleren Lahn mindestens zwei Lager anzunehmen sein.

Ref.: Erich Kaiser.

**58. F. Cornu († in Leoben): Recente Bildung von Smithsonit und Hydrozinkit in den Gruben von Raibl und Bleiberg** (Ebenda 509—510).

Zu Raibl bildeten sich auf Dolomitbruchstücken sehr dünne Lagen von Smithsonit mit Hydrozinkitzwischenlagen, deren Absatz noch heute fort dauert. Stalaktitisch-nierenförmiger Hydrozinkit stammt aus dem »Alten Mann« der Grube Fuggertal im Kreuther Revier bei Bleiberg.

Ref.: Erich Kaiser.

**59. B. Förster (in Neu-Pasing bei München): Kalisalzlager im Ober-Elsaß** (Ebenda 517—519).

Kurzer Bericht über die nicht nur theoretisch wichtigen, nach Analogie mit schon früher im Ober-Elsaß ausgeführten Bohrungen zum Mittel- und obersten Unteroligocän gehörigen Kalisalzlager zwischen den Ortschaften Heimsbrunn, Sausheim, Ensisheim, Regisheim, Ungersheim, Sultz, Sennheim, Schweighausen in einer Ausdehnung von 200 qkm.

Es treten zwei Steinsalzlager auf, von denen das obere zwei Kalilager enthält. Beide bestehen nur aus Sylvinit ( $KCl + NaCl$ ) mit 30—35%  $KCl$  und enthalten kein Chlormagnesium, wodurch sich die Kaliablagerung des Ober-Elsaß von der Norddeutschlands unterscheidet.

Ref.: Erich Kaiser.

**60. E. Kalkowsky (in Dresden): Oolith und Stromatolith im norddeutschen Buntsandstein** (Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. 1908, 60, 68—125).

Verf. will in der Abhandlung zeigen, daß die Oolithe und Stromatolithe



im norddeutschen Buntsandstein organischen, und zwar pflanzlichen Ursprungs sind. Unter Stromatolith versteht er die mit dem Rogenstein zusammen vorkommenden Kalksteinmassen von »feiner, mehr oder minder ebener Lagenstructur«, im Gegensatz zur centrischen Structur der Oolithkörner. Als allothigene Gemengteile treten in den Oolithen und Stromatolithen auf: Quarz, Biotit, Feldspäte, Muscovit, Granat, Turmalin, Thon; authigene Bildungen sind: Kalkspat, Dolomit, Eisenhydroxyde.

Für das einzelne Korn eines Oolithes führt Verf. den Namen Ooid ein. Die Ooide haben eine eigene primäre Structur, die sich auf einige wenige Typen zurückführen läßt. Der kohlen saure Kalk der Ooide hat eine teilweise Umkrystallisierung erfahren, die aber selten bis zur vollkommenen Zerstörung der primären Structur geht. Als Kern im Centrum der Ooide finden sich niemals Quarzkörner oder Biotitblättchen oder kalkige Gebilde von fremder organischer Form; nur in den Ooiden des Schlöbchenberges bei Sangerhausen treten im Mittelpunkt Stäbchen und Körner eines feinkörnigen Thonschiefers auf. Um die Mitte herum lagert sich der kohlen saure Kalk in concentrischen Lagen von weniger als  $10\mu$  Dicke, deren Beschaffenheit durch den Gehalt an feinem Thon bedingt ist. Die einzelnen Lagen bestehen aus feinen Fäserchen von Kalkspat, wohl Krystallkörner, die mit der krystallographischen Hauptaxe nach dem Mittelpunkt gerichtet sind. Aus der fein radialen Structur der concentrischen Lagen schließt Verf. auf eine solche Anordnung der organischen Bildner. An vielen Stellen des Buntsandsteins herrscht auch wirre Lagerung der Kalkspatfäserchen. Die Kalkspatkörner können zu meist gestreckten Spindeln zusammentreten, die in einem Ooid meist ziemlich gesetzlos und unregelmäßig angeordnet sind, oder zu Kegeln, die nach dem Mittelpunkt convergieren und durch Thon und Sand getrennt sind. Neben größeren Ooiden, die stellenweise bis 7 mm Durchmesser erreichen können, finden sich auch viele winzig kleine Körner, die Verf. als Ooidbrut bezeichnet. Meist sind die Ooide so aufgebaut, daß Spindelstructur im centralen, dagegen Lagen und Kegelstructur im übrigen Teil herrscht. Größere Ooide haben meist complicierte Structur, kleinere einfache. Walzenförmige Ooide treten in sehr sandreichen Gesteinen auf und in Stromatolithen. Als Hemioide bezeichnet Verf. halbierte Ooide, die dann weiter gewachsen sind. Er deutet dies so, daß noch lebensfähige Ooide ohne äußere Gewalt infolge Spannungen in ihrer Masse springen konnten. Manche Oolithe enthalten neben einzelnen Ooiden kleinere oder größere Partien, die von einer gemeinsamen Hülle umschlossen werden, die stets dieselbe fein radiale und concentrische Structur wie die Ooide zeigt. Das Cement der Oolithe ist Thon, Sand, Kalkspat. Letzterer tritt oft in kleinen Kryställchen in der Form des Grundrhomboëders auf; Verf. hält sie für die Träger des geringen Magnesiumgehaltes der Oolithe. In dem Cementkalkspat zwischen den Ooiden sieht Verf. die allerersten Anfangsstadien der Ooide, die der Umkrystallisierung unterlegen sind. Was die chemische Umwandlung der Oolithe betrifft, so findet häufig eine solche in Dolomit statt, z. B. in der Gegend von Cönnern. Nach der Größe der Ooide und Beschaffenheit des Cementes werde eine Reihe Oolithtypen unterschieden.

Der wesentlichste Bestandteil der Stromatolithe und Stromatolithgesteine sind mehr oder weniger plane Lagen kohlen sauren Kalkes mit besonderer Structur (Stromatoid). Ihre Bildung schreibt Verf. einem organischen Bildner zu, der dem der Oolithe verwandt ist. In gewissem Sinne ist ein Übergang von Ooid zu Stromatoid vorhanden. Stromatolithschichten können bis zu 120 cm Mächtigkeit erreichen. Verticalschnitte zeigen das Stromatoid in seinen elementaren Lagen

aus feinen Fäserchen zusammengesetzt, nicht selten mit schwach fächerförmiger Anordnung; horizontale Schnitte lassen zuweilen verschwommene und unregelmäßig concentrische Structur erkennen. Umkrystallisierung findet häufig statt; allothigene Gemengteile, wie Thon und Sandkörnchen, sind nicht allzu häufig. Im Gegensatz zum Ooid ist beim Stromatoid nur ein einseitiges Wachstum, dessen Richtung an Schliffen senkrecht gegen die Lagen stets mit Sicherheit angegeben werden kann. Beim Wachstum zeigt sich die Neigung, den Lagen eine nach oben convexe Form zu geben. Die Lagen sind oft durch mehr oder minder senkrecht gestellte Partien unterbrochen, die »Interstitien«; sie enthalten keinen gewachsenen Kalk, sondern bestehen aus Anhäufungen von Thon, Sand und Ooiden von geringer Größe. Durch Teilung der Höcker und Wellen des Stromatoliths entsteht eine ästige Structur der ganzen Masse; die Zwischenräume zwischen den Ästen sind durch die Interstitien ausgefüllt.

Bei Überlagerung von Oolith durch Stromatolith findet häufig ein Fortwachsen der großen Ooide als Stromatoid statt. Öfters aber sind solche Ooide an der Grenze zwischen beiden mitten durchgeschnitten; Verf. erklärt dies so, daß unter der überwuchernden Lage von Stromatoid die Ooide zwar weiter wachsen konnten, durch das Stromatoid aber an der Kugelform gehindert wurden. Stromatolithe können, außer in geschlossenen Bänken, auch in schärfer abgegrenzten Stöcken auftreten (freie Stromatolithstöcke).

Im norddeutschen Buntsandstein treten Stromatolithe niemals allein, sondern stets in Verbindung mit Rogenstein auf, den sie immer zum Liegenden haben. Was die Verbreitung der Stromatolithe anbelangt, so glaubt Verf., daß sie von Osten nach Westen und von Norden her gegen den Harz zu an Mächtigkeit und Verbreitung zunehmen.

Ref.: V. Dürrfeld.

**61. K. Fröbe** (in Schwarzenberg i. Erzgeb.): **Zur Kenntnis syenitischer Gesteinsgänge des sächsischen Erzgebirges** (Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellschaft 1908, **60**, 273—323).

Verf. hat den im Zschopautale zwischen Scharfenstein und Wilischtal austreichenden Gang von Glimmersyenitporphyr untersucht und vor allem die zahlreichen Einschlüsse näher beschrieben. Das Gestein enthält an Ausscheidungen: Orthoklas, umgewandelten Glimmer, seltener Hornblende, diopsidartigen Pyroxen; Accessorisch treten auf: Apatit, Pyrit, rundliche Quarzkörner fremden Ursprungs, Titanit, Titaneisen, Epidot, Zirkon, Kalkspat.

An der Zusammensetzung der endogenen Einschlüsse beteiligen sich: Grüne Hornblende (zum Teil mit krystallographischer Umgrenzung: {110}. {010}. {001}. {111}), braune Hornblende, Diopsid, Glimmer, Orthoklas, Plagioklas, rhombischer Pyroxen?, Quarz, Apatit, Titanit, Epidot, Orthit, Zirkon, Pyrit, Titaneisen.

Die exogenen Einschlüsse sind: Gneiß (er führt noch Sillimanit und Spinell als dem normalen Gneiß fremdartige Bestandteile), Grauwacke, Granit, Glimmerschiefer, Feldspatknollen, Quarz, Kalkstein. Letzterer zeigt oft eine Contactrinde, in der ausgeschieden sind: Granat, Vesuvian, Pyroxen, Quarz, Chalcedon, Apatit, Opal, Glimmer, Titanit, Zirkon. Im Gegensatz zu Kalkowsky hält Verf. die als Einschluß auftretenden Kalkspatkörner für secundären Ursprungs.

Ref.: V. Dürrfeld.

**62. Chr. Welzel** (in Hof i. Bayern): **Eingewachsene Feldspatkrystalle aus dem Fichtelgebirge** (Programm des k. human. Gymnasiums in Hof, Schuljahr 1907/1908).

Die vom Verf. beschriebenen Krystalle finden sich im Krystallgranit des Schneebergzuges im Fichtelgebirge eingewachsen; in seinem südlichsten Teil, an der hohen Matze, zeigen die Krystalle besonders gute Ausbildung und lassen sich leichter aus dem umgebenden Granit loslösen. Das Material wurde Anfang der neunziger Jahre des vorigen Jahrhunderts vom Verf. zum Teil selbst gesammelt, zum Teil entstammt es der rühmlichst bekannten Sammlung des Dr. Alb. Schmidt in Wunsiedel.

Die Krystalle sind begrenzt von folgenden Formen:  $P\{001\}$ ,  $M\{010\}$ ,  $T$ ,  $l\{110\}$ ,  $\alpha\{130\}$ ,  $y\{201\}$ ; dazu treten, oft nur angedeutet,  $n\{021\}$ ,  $o\{111\}$ . Andere Formen wurden nicht beobachtet; die von K. Haushofer<sup>1)</sup> bestimmte Fläche  $\alpha'\{221\}$  ist nach Verf. für diese Krystalle zweifelhaft. Die Farbe ist grauweiß bis dunkelgelb. Meist sind die Krystalle von einer dünnen Hülse des umgebenden Granits umschlossen, die bis zu 2 mm Dicke erreicht und die sich von den Verticalprismen und der Fläche  $y$  leicht loslösen läßt, auf  $M$  dagegen besonders fest haftet. Was die Form der Krystalle betrifft, so herrschen rektangulär-säulige Gestalten und Karlsbader Zwillinge in Tafelform; häufig sind unregelmäßige Verwachsungen.

Die Winkelmessungen wurden mittels aufgeklebter Glasstreifen am Reflexionsgoniometer bewerkstelligt. Die gemessenen Werte stimmen schlecht sowohl mit den aus den Elementen berechneten, als den von anderen Fundorten. Bei der Messung der Winkel von Flächen und Gegenflächen ( $y:P$ ) findet Verf., daß es eine strenge Parallelität von Fläche und Gegenfläche an diesen Krystallen nicht gibt. Diese Erscheinung zeigen auch besonders die Verticalprismen.

Karlsbader Zwillinge, dicktafelförmige Krystalle, lagen 86 linke und 105 rechte vor. Bavenoer und Manebacher Zwillinge sind selten unter den eingewachsenen Krystallen.

Ein rechter und ein linker Karlsbader Zwillings sind bei einem Exemplar nach (110) verwachsen. Bei einem Zwillings aus großen säulenförmigen Krystallen spiegeln  $T$  und  $l_1$  fast gleichzeitig ein; es wäre demnach eine Zwillingsebene  $\perp$  (110) gegeben, unter Vertauschung der Lage von Zwillingsebene und Zwillingssaxe.

Relativ häufig sind Zwillinge mit paralleler Basis, wie sie zuerst von Tschermak<sup>2)</sup> aus Böhmen, dann von W. Müller<sup>3)</sup> aus dem Fichtelgebirge beschrieben wurden; für die letzteren berechnete Mügge<sup>4)</sup> als Zwillingssaxe die Kante  $(001):(340) = [\bar{4}30]$ , bezw. die Kante  $(001):(130) = [\bar{1}30]$ . Im ganzen fand Verf. von diesen Zwillingen 22 Stück, dazu 5 Stück, bei denen die Zwillingssaxe die Lage der bisherigen Zwillingsebene haben würde. Dem unbewaffneten Auge zeigt sich aber schon solche Differenz des Winkels  $M:M_1$ , daß mit den von Tschermak und Mügge berechneten Gesetzen nicht alle Erscheinungen erklärt werden können. Die Messungen des Winkels von  $y:y_1$  differieren bis zu  $22^\circ 42'$ ; am best ausgebildeten Krystall läßt sich zudem durch Messung von  $l:l_1$  nachweisen, daß die Kanten  $P/l$  nicht zusammenfallen.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 4879, 3, 604.

<sup>2)</sup> Tschermak's min.-petr. Mitt. 1887, 8, 444. Ref. diese Zeitschr. 4890, 17, 240.

<sup>3)</sup> Diese Zeitschr. 4890, 17, 484.

<sup>4)</sup> N. Jahrb. f. Min. usw. 1890, 2, 88. Ref. diese Zeitschr. 4893, 21, 160.



Oft kommt auch eine Verwachsung zweier säulenförmiger Krystalle vor, die Verf. gewissermaßen als Verbindung des Karlsbader mit dem Bavenoer Zwilling bezeichnet: der eine Krystall ist um  $90^\circ$  gegen seine Klioaxe gedreht und so mit dem zweiten verwachsen, daß er in der Stellung erscheint, die ein nach dem Karlsbader Gesetz mit ersterem verwachsener Krystall einnehmen würde

Fig. 4.

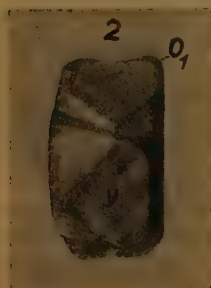


Fig. 2.



(vergl. Fig. 1 u. 2). Da die Verwachsung nur an einer  $M$ - bzw.  $P$ -Fläche erfolgt ist und der Krystall nicht bis zur Gegenfläche durchdringt, so kann man, ebenso wie bei Karlsbader Zwillingen, rechts- und linksseitige Verwachsungen unterscheiden. Ein Unterschied liegt auch darin, ob das eine Individuum die  $90^\circ$ -Drehung um die Klioaxe nach rechts oder links ausführt. Die  $M$ -Fläche des einen Krystalls bildet mit der  $P$ -Fläche des an-

dern verschiedene Winkel. Außerdem kommen Verwachsungen vor, wo bei derselben Lage der Klioaxen die Verticalprismen beider Verwachsungsindividuen nicht beisammen liegen; die Stellung des Karlsbader Zwillings bei Drehung des einen Krystalls um seine Klioaxe kann nur erreicht werden, wenn der andere Krystall gleichzeitig um  $180^\circ$  um seine Klioaxe gedreht wird. Verf. findet bei diesen Zwillingen, ebenso wie beim Bavenoer Zwilling, die Gesetzmäßigkeit nicht in dem Eintreten einer  $P$ - für eine  $M$  Fläche in Parallelstellung, sondern in der senkrechten Lage von  $M$  zu  $M_1$  und  $P$  zu  $P_1$ . Dies bestätigt auch die Beobachtung, daß den Fällen, wo eine Parallelität heterogener Flächen ebensowohl wie eine Normalstellung von solchen angenommen werden kann, andere gegenüberstehen, wo eine leicht erreichbare Parallelstellung homogener Flächen nicht stattfindet, hingegen die Normalstellung noch immer vorhanden ist. So sieht Verf. in dem rechten Winkel zwischen zwei Flächen das primäre Erfordernis der Verwachsung; die Parallelität, selbst homogener Flächen, ist eine natürliche Folge, die unter Umständen fehlen kann. Die Messung bestätigte an den eben erwähnten Verwachsungen, daß außer  $M:M_1$  bald  $o:y_1$ , bald  $z:l_1$  rechte Winkel bilden.

Die Normalstellung zweier heterogener Flächen bedingt aber keine völlige Fixierung der Lage der Krystalle; dies kann eintreten entweder durch Parallelstellung zweier heterogener Flächen, oder durch Hinzutreten eines dritten normalstehenden Flächenpaares. Wenn dies nicht stattfindet, so sieht Verf. die Verwachsung als unvollkommen fixiert an; wenn Symmetrie hinzukommt, so bedingt ein normalstehendes Flächenpaar ein Gegenpaar in symmetrischer Lage.

Mit der obigen Annahme sieht Verf. auch zahlreiche, scheinbar regellose Verwachsungen erklärt. Er führt von diesen eine Reihe Beispiele an, Verwachsungen von zwei und mehr als zwei selbständigen Gebilden (einfache Krystalle und Karlsbader Zwillinge). Einige der Beispiele sind hier abgebildet:

Fig. 3. Zwei säulenförmige Gestalten annähernd in Stellung des Karlsbader Zwillings:  $M \perp y_1$ ;  $z \perp l_1$ .

Fig. 4. Karlsbader Zwilling mit eingewachsener Säule:  $y \perp y_1$ ,  $l \perp T_1$ .

Fig. 5. Zwei Säulen:  $l_1 \perp y$ ;  $P_1 \perp l$ .



Fig. 6. Verwachsung von drei säulenförmigen Krystallen:  $\alpha(\bar{1}\bar{3}0) \perp l_1(110)$ ;  $P \perp M_1$ ;  $y_1 \perp T_2$ ;  $y \perp M_2$ .

Fig. 7. Drei Säulen:  $\alpha_1(130) \perp y_2$ ;  $l_1 \perp P_3$ ;  $n_1 \perp T_3$ ;  $\alpha \perp T_2$ .

Bei den Durchkreuzungszwillingen mit paralleler Basis ist

$M \perp P_1$ ;  $\alpha_1 \perp M$ ;  $P \perp M_1$  und  $\alpha \perp M_1$ .

Für Zwillinge nach  $n$  weist Verf. auf die Neigung der Flächen  $M: M_1$  und der Querflächen des einen Krystalls zu  $P_1$  des andern hin. Die endliche Fixierung der Lage mag durch die Parallelität der klinodiagonalen Kanten oder durch die Zwillings-ebene erfolgen. Viola<sup>1)</sup> hat unter dem Mikroskop nachgewiesen, daß bei den von ihm untersuchten Bavenoer Zwillingen die Verwachsung nicht in einer Ebene, sondern in rechtwinkligen Stufen erfolgt; auch kommt er durch Untersuchungen an Adularzwillingen zu ähnlichen Schlüssen wie Verf.

Fig. 3.

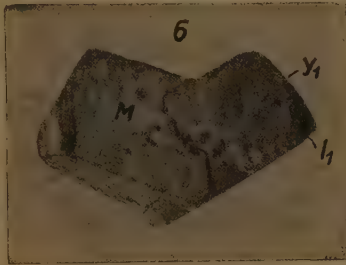


Fig. 4.



Fig. 5.



Fig. 6.



Fig. 7.



Bei den Manebacher Zwillingen findet der Verf. aus der Normalstellung der Flächen auch eine Erklärung dafür, daß aufgewachsene Manebacher Zwillinge stets die Enden der Säulen ausgebildet zeigen, an denen die Querflächen voneinander abgewendet liegen.

Für die Karlsbader Zwillinge zieht Verf. außer der Normalstellung der Querflächen zum Klinopinakoid auch die fast senkrechte Stellung der Flächen  $T$  und  $l$  zu  $\alpha_1$  in Betracht und findet hierin eine gewisse Erklärung für die Häufigkeit der Karlsbader Zwillinge, da rings um das Klinopinakoid dann »normalstehende Befestigungen und Verzahnungen« in großer Anzahl vorhanden sind. Auch für die meist tafelförmige Gestalt der Karlsbader Zwillinge gibt er aus der senkrechten Stellung von  $l$  und  $\alpha_1$  eine Erklärung.

4) Diese Zeitschr. 1904, 38, 67.

In einem kleinen Nachtrag beschreibt Verf. eine Quarzkrystallgruppe vom Epprechtstein, wo zwei Krystalle sich in solcher Stellung befinden, daß zwei normalstehende Flächenpaare vorhanden sind. Ref.: V. Dürrfeld.

**63. V. Dürrfeld (in Straßburg i./Els.): Mineralien von Urbeis (Weilertal) und Markkirch: Fahlerz, Whewellit, Bleiglanz, Flußspat (Mitteil. d. geolog. Landesanstalt von Elsaß-Lothringen 1909, 7, 115 ff.).**

1. Fahlerz von der Grube St. Sylvester bei Urbeis<sup>1)</sup>. Verf. hat einige formenreiche Fahlerzkrystalle dieses Vorkommens untersucht. Der größte Krystall von 4 mm Kantenlänge hat die Combination:  $\{111\}$ .  $\{1\bar{1}1\}$ .  $\{110\}$ .  $\{100\}$ .  $\{211\}$ .  $\{2\bar{1}1\}$ .  $\{533\}$ .  $\{766\}$ .  $\{988\}$ .  $\{18.18.17\}$ .  $\{3\bar{2}1\}$ .  $\{5\bar{2}1\}$ .  $\{310\}$ . Die Formen  $\{3\bar{2}1\}$  und  $\{5\bar{2}1\}$  sind für das Vorkommen neu<sup>2)</sup>.

2. Whewellit von der Grube St. Sylvester bei Urbeis. Ein hübscher, kleiner Krystall von 2 mm Größe, auf Siderit sitzend, zeigt die Formen:  $c\{001\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $l\{130\}$ ,  $u\{120\}$ ,  $n\{230\}$ ,  $x\{011\}$ ,  $z\{014\}$ ,  $f\{112\}$ ,  $k\{102\}$ ,  $l\{101\}$ ,  $s\{132\}$ .

Ein anderer Krystall von 4 cm Größe, der mit Siderit und Zinkblende zusammensitzt, hat die Combination:  $m\{110\}$ .  $u\{120\}$ .  $n\{230\}$ .  $c\{001\}$ .  $x\{011\}$ .  $y\{021\}$ .  $f\{112\}$ ; unsicher ist die Form  $\{350\}$ .

Auch auf Fahlerz direct aufsitzend wurde Whewellit gefunden. In jüngster Zeit hat die Grube Whewellitkrystalle bis zu 7 cm Größe geliefert.

3. Bleiglanz von Markkirch. An einer Stufe von den Kupfererzergängen, die wahrscheinlich von der Grube »Gabe Gottes« stammt, wurden schöne, kleine Bleiglanzkrystalle neben Proustit, Zinkblende und Kupferkies gefunden. Das Vorkommen von Bleiglanz auf den Kupfererzergängen neben Zinkblende und Silbererzen war bis jetzt von Markkirch unbekannt<sup>3)</sup>. Die Krystalle zeigen den Würfel in Combination mit dem Oktaëder und flachen Ikositetraëdern; so wurden bestimmt:  $\{13.2.2\}$  und  $\{15.1.1\}$  auf Grund der Winkel:

	Gemessen:	Berechnet:
$\{13.2.2\} : \{111\}$	$= 42^{\circ} 21'$	$42^{\circ} 28'$
$\{15.1.1\} : \{111\}$	$49 \quad 9$	$49 \quad 21$

4. Flußspat von Markkirch. An einigen blaßgrünen bis blaßbläulich-grünen Würfeln wurde an den Ecken die Form  $\{942\}$  bestimmt auf Grund der Messungen:

	Gemessen:	Berechnet:
$\{001\} : \{429\}$	$= 26^{\circ} 40'$	$26^{\circ} 25,4'$
$\{429\} : \{249\}$	$16 \quad 21$	$16 \quad 10,7$

5. Fahlerz von Markkirch. Am Fahlerz der ersten Generation<sup>1)</sup> wurde zuweilen die für Markkirch neue Form  $\{332\}$  als schmale Abstumpfung der Kanten von  $\{211\}$  beobachtet.

Ref.: V. Dürrfeld.

1) M. H. Ungemach, die Erzlagerstätten des Weilertales (Mitteil. der geolog. Landesanstalt von Elsaß-Lothringen 1907, 6, 44 ff. und Bull. soc. minéralog. franç. 1906, 29, 194—282). Ref. diese Zeitschr. 1908, 45, 195.

2) Anmerk. d. Ref.: Die eine der beschriebenen Stufen besitzt die geolog. Landesanstalt von Elsaß-Lothringen, die zweite habe ich an Herrn Dr. Ungemach abgegeben. Es wirkt befremdend, wenn Herr Ungemach in seiner neuesten Arbeit über Fahlerz von St. Sylvester (Bull. soc. minéralog. franç. 1909, 32, 370) diese Form nochmals als neu aufführt und die Auffindung sich zuschreibt, trotzdem ich ihm schon vor einem Jahre von meinen Untersuchungen Mitteilung machte und dieselben seit einem halben Jahre in der Literatur veröffentlicht sind.

3) L. Dürr, die Mineralien der Markkircher Erzgänge (Mitteil. d. geolog. Landesanstalt von Elsaß-Lothringen 1907, 6, 483 ff.). Ref. diese Zeitschr. 47, 303.

# XXXIII. Chemisch-krystallographische Untersuchung der Chloro- und Bromoplatinate und -stannate der quaternären Ammoniumbasen.

Von

A. Ries in Bamberg.

(Mit 40 Textfiguren.)

## Einleitung.

Von Salzen des alkylsubstituierten Ammoniums ist bereits eine sehr große Zahl beschrieben worden, ohne daß es gelungen wäre, einen wissenschaftlichen Angriffspunkt zur befriedigenden Deutung und Klärung der complicierten krystallographischen Verhältnisse, die hier obwalten, zu bekommen. Es sei hier erinnert an die von L. Wagner untersuchten Halogenide der substituierten Ammoniumbasen (diese Zeitschr. 1907, 43, 148), an die von Weibull (diese Zeitschr. 1888, 14, 116) beschriebenen Platon- und Platialkylsulfinchloride, ferner an die zahlreichen von Topsøe in Kopenhagen krystallographisch untersuchten Merkuriate, Cupriate und Chloroplatinate der Ammoniumbasen mit niedrigeren Radicalen (Topsøe, Öfvers. K. D. Vidensk. Selsk. Förh., Kopenhagen 1882. Ausz. diese Zeitschrift 8, 246).

Ein Hauptverdienst um die Kenntnis der Chloroplatinate der alkylsubstituierten Ammoniumbasen erwarb sich Herr Dr. J. A. Le Bel in Paris. Nachdem derselbe zahlreiche, noch nicht untersuchte Chloroplatinate primärer, secundärer und tertiärer Amine hergestellt und mir zur krystallographischen Untersuchung überlassen hatte, ließ mich der Genannte im Jahre 1904 durch Herrn Groth einladen, auch die zahlreichen von ihm dargestellten Tetraalkylderivate des Platinsalmiaks zu untersuchen. Den beiden genannten Herren, sowie der K. Bayerischen Akademie der Wissenschaften in München, welche zur Weiterführung der Untersuchung einen sehr namhaften Zuschuß gewährte, sei hiermit der ehrerbietigste Dank ausgesprochen.

Mit Hilfe des Zuschusses genannter Hoher Körperschaft war es mir möglich, noch weitere zahlreiche hier einschlägige neue Salze, besonders Bromoplatinate und -stannate, sowie viele Chloroplatinate, welche zur Aufhellung der Polymorphie und zur Ergänzung der Reihen notwendig waren, darzustellen und insbesondere auch die Frage nach Existenz oder Nichtexistenz von Stereoisomeren zu entscheiden.

Das Auftreten von regulären und pseudoregulären Oktaëdern mit vollkommener Spaltbarkeit nach {111} bei sehr zahlreichen Salzen dieser Reihe schien anfänglich die Untersuchung zu erleichtern und eine in morphotropischer Hinsicht lückenlose Reihe zu liefern. Aber gerade von dieser Seite erwachsen der Untersuchung und Deutung bald die größten Schwierigkeiten, die um so größer waren, da die Kryställchen wegen Kleinheit und teilweise guter Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität für eine Untersuchung auf den Symmetriegrad der Oktaëder mittels des Kundt'schen oder Röntgen-Koch'schen Verfahrens nicht geeignet waren. Als vortreffliches Hilfsmittel in dieser Verlegenheit, dessen Anwendung ich für ähnliche Fälle dringend empfehle, erwies sich die Methode der MikrokrySTALLISATION, die sich besonders dann einfach gestaltet, wenn ein heizbarer Objecttisch zur Verfügung steht. Mangels eines solchen beobachtete ich bei jedem Salze die Krystallausscheidungen in einem auf ein Objectglas gebrachten Tropfen der wässerigen Lösung bei möglichst viel Temperaturlagen zwischen Zimmertemperatur und nahezu 400° C., besonders auch die Ausscheidungen, die in einem Wassertropfen erfolgen, der von Siedetemperatur sich auf Zimmertemperatur abkühlt. Damit konnte ich nicht nur die Aufeinanderfolge der einzelnen Modificationen und ihr Wiederverschwinden bei sinkender Temperatur, sowie ihre Umwandlungen verfolgen, sondern auch vor allem die Symmetriegrade der verschiedenen regulären Modificationen, die makroskopisch fast ausschließlich nur mit Oktaëderflächen auftreten, feststellen. Es ergab sich nämlich, daß eine jede der fünf regulären Modificationen mit vollkommener Spaltbarkeit nach {111} bei allen Salzen, wo sie auftritt, in den gleichen besonderen mikroskopischen Formen erscheint, z. B. die hexakisoktaëdrische immer nur in Oktaëdern, oder {111} mit ganz untergeordnetem Ikositetraëder, die hexakistetraëdrische anfänglich im Moment der Ausscheidung in scharfen Tetraëdern, die dann allmählich durch Hinzutreten des entgegengesetzten Tetraëders zu holoëdrischen Oktaëdern auswachsen, usw. Die Formenmannigfaltigkeit dieser fünf Modificationen soll in einem eigenen Abschnitt behandelt werden. Diese mikroskopischen Formen gaben Anlaß auch makroskopisch die entsprechenden zu züchten, was auch als Controlle der richtigen Deutung des mikroskopisch Beobachteten bei der hexakistetraëdrischen und den zwei dyakisdodekaëdrischen Modificationen gelang. Bei der hexakisoktaëdrischen Modification konnte überdies der Symmetriegrad noch durch Ätzfiguren festgestellt werden.



Diese kritische Sichtung und Scheidung in fünf vollkommen oktaëdrisch spaltbare reguläre Modificationen samt pseudoregulären ermöglicht es nun, die Architektonik des polymorphen Aufbaues der ganzen Reihe dieser homologen Salze zu durchschauen und insbesondere die Frage zu entscheiden, ob die zahlreichen, in verwirrender Mannigfaltigkeit auftretenden Modificationen morphotrope Abänderungen seien, die durch die fortschreitende Substitution der Alkyle bewirkt wurden, oder ob sie als selbständige, auch bei fortschreitender Substitution in Habitus, Winkeln und Cohäsion sich zäh erhaltende Modificationen aufzufassen seien. Auch die Frage nach dem Verhalten der im Verhältnis der Metamerie und Isomerie zueinander stehenden Salze fand dadurch eine überraschende Lösung.

Diese Fragen sollen im zweiten, allgemeinen Teile, behandelt werden, nachdem im ersten, speciellen Teile, die Beschreibung der einzelnen Salze erfolgt ist.

Vor Beginn der speciellen Beschreibung der einzelnen Salze seien noch einige Bemerkungen allgemeiner Natur vorausgeschickt.

Bei sämtlichen Salzen ist die bei gewöhnlicher Temperatur oder unterhalb derselben sich bildende Modification auf ihren Platin- bzw. Zinngehalt analysiert worden; bei den in höherer Temperatur entstehenden Modificationen ist, um Material zu sparen, jeweils an einem größeren Krystall durch Wägung vor und nach dem Erhitzen das Fehlen von Krystallwasser constatirt worden. Die Analysenangaben sind daher bei den meisten Salzen unterblieben, mit Ausnahme einiger weniger, wo mir die ausdrückliche Angabe von Wichtigkeit zu sein schien.

Die Chloroplatinate sind samt und sonders in Wasser mehr oder minder leicht löslich, ebenso in verdünnter und concentrirter Salzsäure und die Lösungen sind sehr beständig bei allen Temperaturen bis über 400° C. Das Gleiche gilt von den Bromoplatinaten. Manche derselben zersetzen sich aber im heißen schwedischen Topfe bei längerem Erhitzen unter Abscheidung von Alkylbromid und Platin, wahrscheinlich infolge geringer Beimengung reducirender Substanzen.

Die Chloro- und Bromostannate sind zwar in wasserfreiem Zustande ebenfalls bis zu hohen Temperaturen beständig, aber in wässriger verdünnter Lösung erleiden sie bei längerem Stehen derselben, noch rascher beim Erhitzen, auch in concentrirten Lösungen, völlige Dissociation unter Abscheidung von Alkylhalogenid und Metazinnssäure. Diese Salze wurden deshalb entweder aus heißen halogenwasserstoffsäuren Lösungen krystallisiert, oder aus rein wässrigen gleich von Anfang an völlig concentrirten Lösungen durch Verdunstung bei Zimmertemperatur.

Die Herstellung von Jodoplatinaten wurde von mir mehrmals, aber immer mit negativem Erfolge versucht. Sowohl beim Vermischen concentrirter und verdünnter wässriger Lösungen von Jodwasserstoffsäure und

Alkyljodid, als auch bei Umsetzungsversuchen schied sich immer feinkörniges Platintetrajodid ab.

Bei der Krystallisation ergaben sich, besonders bei Salzen mit zahlreichen Modificationen, mancherlei Schwierigkeiten, sodaß bisweilen nicht alle Modificationen in makroskopischen Krystallen erlangt werden konnten. Fürs erste scheint nämlich die Löslichkeit oft innerhalb wenig ausgedehnter Temperaturintervalle stark zu variieren, sodaß eine Modification, die durch Abkühlung sich bildete, bei weiterem Abkühlen sich wieder löst und an ihre Stelle die schwerer lösliche tritt. Deshalb waren zahlreiche Krystallisationen durch Abkühlung innerhalb enger Temperaturgrenzen notwendig.

Ein zweites, die Krystallisation der höheren Homologen erschwerendes Moment bildet die sogenannte Entmischung ihrer wässerigen oder halogenwasserstoffsäuren Lösungen, die auch bei den Lösungen der freien Basen, z. B. Triäthylamin und vieler Alkylhalogenide, auftritt. Als Beispiel hierfür diene das Aethyltripropylammoniumhexachloroplatinat.

Die Lösung des Salzes entmischt sich etwas über gewöhnlicher Temperatur und es entstehen zwei Flüssigkeitsschichten (Phasen). In der oberen befindet sich eine Lösung von Chloroplatinat in Wasser, in der unteren eine solche von Wasser in Chloroplatinat. Auch beim weiteren Eindunsten einer wässerigen Lösung des Salzes, aus welcher sich zahlreiche Krystalle der weiter unten beschriebenen triklinen Modification abgeschieden haben, tritt wieder Entmischung ein, wobei die Krystalle aufgezehrt werden und die beiden Flüssigkeitsschichten sich bilden. An Tropfen der wässerigen Lösungen lassen sich diese Vorgänge mittels des Mikroskops gut beobachten, besonders wenn noch etwas Halogenid der Base beigemischt ist. Am Rande des Tropfens, wo die Verdunstung am stärksten ist, bilden sich zahlreiche kleinere ölige Kugeln des Systems »Wasser in Chloroplatinat«, während im Innern des Tropfens das System »Chloroplatinat in Wasser« besteht. Diese Kugeln fließen oft zu größeren zusammen und das System besteht in labilem Zustande oft längere Zeit, bis plötzlich und spontan eine Krystallisation auftritt. Bei manchen Salzen hat man lange Zeit ölige Kugeln, die sich in einem der folgenden Augenblicke in ein fertiges Oktaëder verwandeln. Bei makroskopischer Krystallisation dauert es manchmal monatelang, bis aus der Lösung von Wasser in Chloroplatinat, die einen dicken Syrup bildet, Krystalle anschießen.

Die Bestimmungen des spezifischen Gewichtes wurden nach der Schwebemethode in Acetylentetrabromid und -toluol ausgeführt, wobei immer reine, nicht umgewandelte Krystalle zur Verwendung kamen; gegen- teiligenfalls ist es immer ausdrücklich angegeben.

Die Umwandlungs- und Schmelzpunktsbestimmungen wurden in einem zum Des Cloizeaux'schen Axenwinkelapparat gehörigen Erhitzungskasten vorgenommen. Die niedrigsten Homologen der Chloroplatinatreihe besitzen

in der Regel keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich; um den Zersetzungspunkt mit genügender Genauigkeit zu finden, wurde die Substanz nach vorausgegangenem Probeversuch ca. 15' lang auf der vermutlichen Zersetzungstemperatur erhalten, bis schließlich eine ganz geringe Erhöhung die Zersetzung herbeiführte.

Die Nummerierung der verschiedenen makroskopisch erhaltenen Modificationen der nämlichen Substanz erfolgte in der Weise, daß die der niedrigsten Temperatur entsprechende Modification mit 1 bezeichnet wurde, die übrigen wurden je nach der relativen Temperaturhöhe, bei der sie entstehen, mit den folgenden arabischen Ziffern belegt. Im Interesse größerer Übersichtlichkeit wurden außerdem die sechs regulären Modificationen, die hier aufgefunden wurden, mit griechischen Buchstaben ausgezeichnet. Die der niedrigsten Temperatur entsprechende reguläre Modification, mit deutlicher Spaltbarkeit nach {111}, über deren Symmetriegrad nichts näheres ausgesagt werden kann, erhielt die Bezeichnung Regulär ( $\alpha$ ), die übrigen fünf, deren Punktsysteme bekannt sind, nach der Temperaturlage, die ihnen zukommt, die Buchstaben  $\alpha, \beta, \dots, \varepsilon$ ; die entsprechenden Pseudoregulären erhielten die verdoppelten griechischen Buchstaben. Zur näheren kurzen Bezeichnung des bei den höheren Homologen auftretenden vier tetragonalen bezw. pseudotetragonalen Modificationen wurden lateinische Buchstaben verwendet.

Die im Folgenden aufgeführten fünf regulären Modificationen, die vollkommen nach {111} spaltbare Krystalle besitzen, treten makroskopisch fast durchgängig nur mit Oktaederflächen, höchstens noch mit zurücktretendem Hexaëder auf, sodaß ihr Symmetriegrad in dieser Form nicht erkannt werden kann. Mikroskopisch sind sie dagegen durch spezifische Ausbildungsformen wohl charakterisiert.

Regulär ( $\varepsilon$ ) und Pseudoregulär ( $\varepsilon\varepsilon$ ) haben makro- und mikroskopisch nur {111}, oder {111} mit zurücktretendem {100} ausgebildet. Seltener ist {211}. Makro- und mikroskopisch häufig sind Verzerrungen nach Kanten des Oktaëders oder Hexaëders.

Bei Regulär ( $\delta$ ) und Pseudoregulär ( $\delta\delta$ ) ist tetraëdrische Ausbildung der mikroskopischen Krystallisation häufig; entweder erscheint nur das Tetraëder allein sehr scharf ausgebildet, oder es sind Triakistetraëder; bisweilen kommen auch Zuspitzungen der Tetraëderecken durch {101} vor; Zwillinge nach {100} sind sehr selten. Im Verlauf der Mikrokrystallisation bilden sich schließlich scheinbar holoëdrische Oktaëder. Siehe hierzu Fig. 4 auf S. 548.

Die dyakisdodekaëdrische Modification Regulär ( $\gamma$ ) wurde bei zwei Salzen in makroskopischen Krystallen erhalten und zwar in Oktaëdern mit untergeordnetem Pentagondodekaëder {201} und in Hexaëdern mit {201}



und untergeordnetem  $\{111\}$ . Die mikroskopische Ausbildung dieser Modification ist sehr mannigfaltig, kehrt aber in dieser Mannigfaltigkeit an allen einschlägigen Salzen wieder. Ihre Formen sind in Fig. 2 dargestellt. Häufig werden auch mikroskopische Kryställchen vom Habitus der Figg. 48, 49 und 20 auf S. 553 beobachtet.

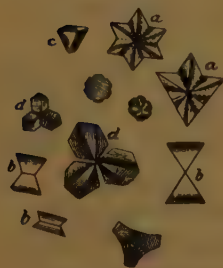
Fig. 4.

Fig. 2.



In den mikroskopischen Krystallisationen der Modification Regulär ( $\beta$ ), die makroskopisch nur in Oktaëdern erhalten werden konnte, vereinigen sich, gemäß ihrer tetraëdrisch-pentagondodekaëdrischen Symmetrie, die mikroskopischen Formen der hexakistetraëdrischen ( $\delta$ )- und dyakisdodekaëdrischen ( $\gamma$ )-Modificationen, die vorausgehend beschrieben wurden. Man findet deshalb in einer und der nämlichen Krystallisation sowohl Tetraëder und Triakistetraëder, als auch die mikroskopischen Formen von Regulär ( $\gamma$ ), ein Umstand, der für sich allein betrachtet, allerdings auch auf das gleichzeitige Auftreten dieser beiden Modificationen nebeneinander hindeuten könnte. Es treten aber außerdem noch so ausgesprochen spezifisch eigentümliche Formen auf, daß diese Deutung ausgeschlossen ist. Dieser tetraëdrisch-pentagondodekaëdrischen Modification sind

Fig. 3.



nämlich ausschließlich eigentümlich Tetraëdersechslinge (s. Fig. 3a) nach  $\{100\}$  von sternartiger Form, sowie Zwillinge (b) nach demselben Gesetz. Wie oben bereits bemerkt, treten Zwillinge nach diesem Gesetz bei der einschlägigen hexakistetraëdrischen Modification ( $\delta$ ) nur in den seltensten Fällen auf und dann als Durchdringungszwillinge nach  $\{100\}$  wie beim Flußspat. Ferner sind eigentümlich einfachbrechende Formen vom Habitus



eines nach der Hauptaxe stark verkürzten trigonalen Prismas mit Basis (s. Fig. 3 c). Diese scheinbaren trigonalen Individuen verwachsen zu den zierlichsten Viellingsgebilden und gehen durch Ausfüllung der Zwischenräume schließlich in Oktaëder über. Ferner finden sich als spezifische Mikroformen Hexagondrillinge (d), die in dieser Form sich ebenfalls nur hier finden.

In der Modification Regulär ( $\alpha$ ), die dyakisdodekaëdrische oder vielleicht auch tetraëdrisch-pentagondodekaëdrische Symmetrie mit ziemlich vollkommener Spaltbarkeit nach  $\{111\}$  besitzt, liegt unzweifelhaft eine selbständige reguläre Modification vor, wie aus Makro- und Mikrokrystallisation deutlich hervorgeht. Makroskopisch bildet sich dieselbe beim Abkühlen heißer Lösungen nur in Oktaëdern, selten combinirt mit  $\{100\}$  und  $\{101\}$ , und noch seltener mit  $\{201\}$ . Freiwillige Verdunstung liefert dagegen bei gewöhnlicher Temperatur entweder  $\{201\}$  allein oder in Combination mit untergeordnetem  $\{100\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{111\}$  und  $\{121\}$ , oder vorherrschende Rhombendodekaëder mit den übrigen Flächen in Unterordnung. Die mikroskopischen Formen zeigen große Neigung zu rhombendodekaëdrischer Ausbildungsweise, besonders die anfänglichen Stadien der Krystallisation. Es kamen zur Beobachtung reine Rhombendodekaëder, die im Verlaufe der Krystallisation sich mit untergeordnetem  $\{111\}$  und  $\{1x1\}$  combinirten;  $\{111\}$  wuchs schließlich fort unter völligem Verschwinden von  $\{1x1\}$  und  $\{101\}$ . Die Neigung zu rhombendodekaëdrischer Ausbildung geht ferner hervor aus der Bildung von Sechslingen nach  $\{101\}$ , s. Fig. 4 a und 4 b, von welchen jeder wieder selbst ein Vierling nach  $\{101\}$  ist; dem gleichen Gesetze folgen die Gebilde von Fig. 4 c. Hexaëder in Vierblattform nach  $\{101\}$  verzwillingt sind in der gleichen Figur d und e dargestellt; auch die Gebilde f, g, h, i und k von Fig. 4 gehören dem gleichen Gesetze an. Die Abbildung l deutet auf tetraëdrisch-pentagondodekaëdrische Symmetrie. Auch an Rhombendodekaëderecken beobachtete ich vier gedrehte liegende Flächen, die auf diese Symmetrie deuten; da aber dieses nur mikroskopisch beobachtet wurde, lasse ich die Frage, ob dyakisdodekaëdrische oder tetraëdrisch-pentagondodekaëdrische Symmetrie, noch offen. Auf jeden Fall ist es sehr inter-

Fig. 4.



essant, daß in dieser Gruppe zwei Punktsysteme und Raumgitter auftreten von gleicher Anordnung der Massenpunkte, die sich bei beiden nur durch die Distanz derselben voneinander unterscheiden, was auch in dem verschiedenen Verhalten der Krystallisation zum Ausdruck kommt, und in dem spezifischen Gewicht sich ausprägen würde, wenn an denselben Körpern diese Modificationen gleichzeitig erhältlich wären. Doch kann kein Zweifel sein, daß jedem Salze dieser Gruppe zwei Punktsysteme zukommen, die sich bei gleicher Anordnung ihrer Elemente nur durch die Distanz der letzteren, sowie die Stabilität bei verschiedenen hohen Temperaturen unterscheiden.

Die Modificationen ( $\epsilon$ ), ( $\epsilon\epsilon$ ), ( $\delta$ ) und ( $\delta\delta$ ) lassen sich in reversibler Weise successive ineinander umwandeln; zwischen ( $\delta\delta$ ) und dem nächst niedrigeren »Regulär ( $\gamma$ )« besteht keine Enantiotropie, weshalb Krystalle von ( $\delta\delta$ ) auch bei Abkühlung bis zu tiefsten Temperaturen keine Veränderungen erleiden; auch Pseudoregulär ( $\gamma\gamma$ ) und ( $\beta\beta$ ) verhalten sich gleich.

Krystalle der Modification Regulär ( $\gamma$ ), wohl unterschieden durch ihr spezifisches Gewicht von solchen der Modification Regulär ( $\beta$ ), wachsen, obwohl selber nur in der Hitze sich bildend auch bei gewöhnlicher Temperatur der Lösung, wo für sich allein ( $\beta$ ) auskrystallisiert, in derselben fort, nehmen aber dann äußerlich tetraëdrisch-pentagondodekaëdrische Formen an, wohl deswegen, weil die Structuren beider Modificationen sehr ähnliche sind.

## I. Specieller Teil.

### Ammoniumhexachloroplatinat $PtCl_6(NH_4)_2$ .

Von diesem allbekannten Salze ist bis jetzt nur eine, im Folgenden als dritte bezeichnete Modification bekannt gewesen. Die Untersuchung der dem Platinsalmiak chemisch und krystallographisch nahestehenden Chloroplatinate der quaternären Ammoniumbasen, sowie die Beobachtung von anomal doppeltbrechenden Partien selbst an den chemisch reinsten Krystallen dieses Salzes ließen mich die Existenz von weiteren Modificationen vermuten.

Es zeigte sich auch bei Abkühlung von guten Spaltungsblättchen dieses Salzes, daß wenig unterhalb  $0^\circ$  C. eine zweite mimetische pseudoreguläre Modification existiert, bei weiterer Abkühlung fand ich eine dritte optisch isotrope; bei sehr tiefen Temperaturen dürfte vermutlich noch eine weitere pseudosymmetrische Modification gefunden werden. Eine genaue Bestimmung der Umwandlungspunkte konnte ich der Kosten wegen nicht ausführen.

Es ergibt sich also für das Salz folgende nachgewiesene Polymorphie<sup>1)</sup>:

1) Bei Kaliumhexachloroplatinat konnten von mir die gleichen Verhältnisse constatiert werden.

1. ( $\delta$ )-Modification: Regulär, wahrscheinlich hexakistetraëdrisch. Beständig bei tiefen Temperaturen. Spaltbarkeit vermutlich oktaëdrisch, denn die Krystalle zeigen auch nach sehr langem Eintauchen in flüssige Luft keine Veränderungen der Durchsichtigkeit und keine Sprünge.

2. ( $\epsilon\epsilon$ )-Modification: Pseudooktaëdrisch. Beständig von tiefen Temperaturen bis wenige Grade unter  $0^\circ$ . Spaltbarkeit pseudooktaëdrisch.

3. ( $\epsilon$ )-Modification: Hexakisoktaëdrisch. Die Isotropie ist beständig von etwas unter  $0^\circ$  C. bis zum Zersetzungspunkt. Spaltbarkeit oktaëdrisch.

Bei sehr tiefen Temperaturen dürfte vermutlich eine vierte pseudokubische (-hexakistetraëdrische) Modification existieren.

#### Ammoniumhexachlorostannat $SnCl_6(NH_4)_2$ .

1. ( $\delta$ )-Modification: Regulär, wahrscheinlich hexakistetraëdrisch. Sonst wie beim Chloroplatinat.

2. ( $\epsilon\epsilon$ )-Modification: Pseudooktaëdrisch. Beständig von etwas unter  $0^\circ$  C. bis zu tiefen Temperaturen. Spaltbarkeit pseudooktaëdrisch.

3. ( $\epsilon$ )-Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Spec. Gewicht 2,40 bei  $17^\circ$  C.

Da dieses Salz in Wasser sehr leicht löslich ist und gern Ausblühungen bildet, wurde es aus mit  $H_2O$  verdünntem Alkohol krystallisiert und daraus in wasserhellen Oktaëdern erhalten.

Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

#### Tetramethylammoniumhexachloroplatinat $PtCl_6(N \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3)_2$ .

Unter Zersetzung bei ca.  $278^\circ$  C. schmelzend.

Beschrieben von Klein, Ann. d. Chemie 1876, 181, 368; von Luedcke, krystallogr. Beob., Habilitationsschrift (Zeitschr. f. gesamte Naturwiss.), Halle 1878, Auszug diese Zeitschr. 4, 325; Topsøe, Oversigt K. D. Vidensk. Selsk. Förh. Kopenhagen 1882, Auszug diese Zeitschr. 8, 259; A. Ries, diese Zeitschr. 36, 360.

1. ( $\epsilon\epsilon$ )-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakisoktaëdrisch).

Stabil von  $-58^\circ$  C. bis zu tiefen Temperaturen. Kräftig doppeltbrechend; Spaltblättchen nach {111} besitzen zahlreiche Lamellen, deren Spuren parallel den Pseudooktaëderkanten verlaufen. Da bei starker Abkühlung die Durchsichtigkeit vollständig bestehen bleibt und keine Zerreißungssprünge auftreten, ist die Spaltbarkeit jedenfalls pseudooktaëdrisch.

2. ( $\epsilon$ )-Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Spec. Gewicht 4,811 bei  $16^\circ$  C.

Aus heißer und kalter wässriger Lösung entstehen immer Oktaëder,

bisweilen mit untergeordnetem Hexaëder; bei Mikrokrystallisationen beobachtete ich oft Hexakisoktaëderflächen, die als flache ditrigonale Pyramiden auf {111} aufgesetzt erscheinen.

Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

Auf den Oktaëderflächen beobachtete ich nach Anätzen mit heißem Wasser reguläre Dreiecke in paralleler oder um 60° gedrehter Lagerung gegen die Oktaëderkanten; ebenso zahlreiche entsprechende Sechsecke; auf {100} erschienen Quadrate in paralleler Lage mit den Kanten des Würfelquadrates.

Die Isotropie dieses Salzes ist beständig von — 58° C. bis zum Zersetzungspunkt.

**Tetramethylammoniumhexachlorostannat**  $\text{SnCl}_6(\text{N}.\text{CH}_3.\text{CH}_3.\text{CH}_3.\text{CH}_3)_2$ .

1. ( $\epsilon\epsilon$ )-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakisoktaëdrisch).

Wie das Chloroplatinat von tiefen bis zu sehr tiefen Temperaturen beständig; die Lamellen besitzen ebenfalls die gleiche Anordnung wie beim Chloroplatinat.

2. ( $\epsilon$ )-Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Spec. Gewicht 4,508 bei 17° C.

Aus heißer verdünnter Salzsäure schöne klare Oktaëder mit zurücktretendem Hexaëder, manchmal auch mit Rhombendodekaëder combinirt.

Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

**Tetramethylammoniumhexabromoplatinat**  $\text{PtBr}_6(\text{N}.\text{CH}_3.\text{CH}_3.\text{CH}_3.\text{CH}_3)_2$ .

Teilweise beschrieben von Topsøe (s. diese Zeitschr. 8, 159).

1. ( $\epsilon\epsilon$ )-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakisoktaëdrisch).

Durch Abkühlung der folgenden 2. ( $\epsilon$ )-Modification auf tiefe Temperatur von mir erhalten.

2. ( $\epsilon$ )-Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Spec. Gewicht 2,402 bei 18° C., Ries.

Bildet sich bei sehr langsamer Abkühlung im schwedischen Topfe aus wässriger Lösung in großen Oktaëdern.

Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

**Tetramethylammoniumhexabromostannat**  $\text{SnBr}_6(\text{N}.\text{CH}_3.\text{CH}_3.\text{CH}_3.\text{CH}_3)_2$ .

Fällt als farbloser Niederschlag aus beim Vermischen nicht zu verdünnter wässriger Lösungen von Zinntetrabromid und Tetramethylammoniumbromid.

1. ( $\epsilon\epsilon$ )-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakisoktaëdrisch).

In allen Eigenschaften übereinstimmend mit seinen Isomorphen, und ebenso nachgewiesen.



2. ( $\epsilon$ )-Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Spec. Gewicht 2,147 bei 17° C.

Durch freiwillige Verdunstung der wässerigen Lösung erhielt ich farblose oder blaßgelb gefärbte Oktaëder, an denen bisweilen noch untergeordnet das Hexaëder ausgebildet war.

Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

**Trimethyläthylammoniumhexachloroplatinat**

$PtCl_6(N.CH_3.CH_3.CH_3.C_2H_5)_2$ . Zersetzungspunkt ca. 266° C.

Beschrieben von Klein, Ann. d. Chemie 1876, 181, 368, und Topsøe, diese Zeitschr. 8, 254.

1. ( $\epsilon\epsilon$ )-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakisoktaëdrisch).

Stabil von + 2° C. abwärts bis zu tieferen Temperaturen. Dickere Krystallblättchen der 2. ( $\epsilon$ )-Modification werden beim Abkühlen in flüssiger Luft porzellanartig trübe, dünnere Blättchen nach {111} bleiben klar und nehmen eine blaß- bis citronengelbe Farbe an. Ich beobachtete an solchen abgekühlten Blättchen zahlreiche, kräftig doppeltbrechende Lamellen nach dem Pseudorhombendodekaëder, deren Spuren parallel und senkrecht zu den Oktaëderkanten verliefen; beim Erwärmen auf 2° C. tritt wieder die 2. ( $\epsilon$ )-Modification auf.

Die abgekühlten, gelben Krystalle spalten vollkommen nach den Pseudooktaëderflächen.

2. ( $\epsilon$ )-Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Spec. Gewicht 1,762 bei 17° C.

Beständig von + 2,5° C. aufwärts; die Isotropie bleibt bis zum Zersetzungspunkt. Aus heißer Salzsäure erhielt ich sie in großen klaren Oktaëdern; bisweilen war an denselben noch das Hexaëder ausgebildet wie es Topsøe beschreibt. Ätzfiguren analog wie bei der Tetramethylverbindung.

Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

**Trimethyläthylammoniumhexachlorostannat**

$SnCl_6(N.CH_3.CH_3.CH_3.C_2H_5)_2$ .

1. ( $\epsilon\epsilon$ )-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakisoktaëdrisch).

Stabil von + 2° C. abwärts bis zu tiefen Temperaturen; im übrigen wie das entsprechende Chloroplatinat.

2. ( $\epsilon$ )-Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Spec. Gewicht 1,479 bei 17° C.

Aus heißer, etwas verdünnter Salzsäure erhielt ich diese Modification

in großen wasserklaren Oktaëdern, an denen selten sehr kleine Hexaëderflächen auftraten. Die optische Isotropie bleibt bis zum Zersetzungspunkte.

Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

**Trimethyläthylammoniumhexabromoplatinat**



1. ( $\epsilon\epsilon$ )-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakisoktaëdrisch).

Bei Abkühlung von Spaltblättchen nach {111} der folgenden 2. ( $\epsilon$ )-Modification erhielt ich ein Aggregat kräftig doppeltbrechender Lamellen nach Pseudorhombendodekaëderflächen, die reguläre Drei- und Sechsecke bildeten und deren Spuren parallel den Pseudooktaëderkanten gingen. Einzelne abgekühlte Blättchen erschienen homogen, gaben aber keine Auslöschung; beim Erwärmen werden sie einfachbrechend bei scharfem Umwandlungspunkt, der bei ca. 0° C. liegt.

2. ( $\epsilon$ )-Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Spec. Gewicht 2,319 bei 17° C.

Aus heißem Wasser oder durch Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur erhielt ich große Oktaëder, deren Isotropie bis zum Zersetzungspunkt bestehen bleibt.

Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

**Trimethyläthylammoniumhexabromostannat**



1. ( $\epsilon\epsilon$ )-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakisoktaëdrisch); sonst wie die übrigen analogen Salze dieser Base.

2. ( $\epsilon$ )-Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Spec. Gewicht 2,043 bei 18° C.

Farblose oder blaßgelbe Oktaëder, die von mir aus Wasser durch freiwillige Verdunstung gewonnen wurden.

Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

**Trimethyl- norm. propylammoniumhexachloroplatinat**



Zersetzungspunkt ca. 252° C.; bei anhaltendem Erhitzen auf 260° C. wird die Zersetzung unter teilweisem Schmelzen vollkommen.

1. ( $\delta\delta$ )-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakistetraëdrisch).

Erhalten durch Abkühlung der 3. ( $\epsilon\epsilon$ )-Modification auf ca. —180° C.; der flüssigen Luft entnommen gehen die Spaltblättchen nach {111} bei steigender Temperatur rasch in die folgende Modification über.

Die obige 1. Modification besitzt sehr scharf begrenzte Zwillinglamellen, deren Spuren senkrecht zu den Pseudooktaëderkanten verlaufen, also nach Pseudorhombendodekaëderflächen verzwilligt sind.

2. ( $\delta$ )-Modification: Regulär, höchst wahrscheinlich hexakistetraëdrisch. Die Stabilitätsgrenzen liegen etwas höher wie bei der 1. ( $\delta\delta$ )-Modification, aus welcher sie sich bei steigender Temperatur mit scharfem Umwandlungspunkt unter Verschwinden der Lamellen bildet.

3. ( $\varepsilon\varepsilon$ )-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakisoktaëdrisch).

Spec. Gewicht 4,824 Le Bel.

Aus Wasser durch Verdunstung über Schwefelsäure bei 42° C. von mir erhalten. Meist sind nur die acht Pseudooktaëderflächen entwickelt, hier und da auch vier Pseudorhombendodekaëderflächen, welche vier in derselben Ebene liegende Pseudooktaëderkanten abstumpfen; die zahlreichen schwach doppeltbrechenden Zwillinglamellen dieser Modification verlaufen fast senkrecht zu den Pseudooktaëderkanten.

Spaltbarkeit vollkommen nach sämtlichen Pseudooktaëderflächen, aber öfters faserig wegen der alternierenden Lamellierung. Bei ca. + 47° C. regulär werdend.

4. ( $\varepsilon$ )-Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

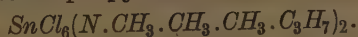
Aus heißem Wasser durch Abkühlung. Habitus wie bei der 3. ( $\varepsilon\varepsilon$ )-Modification mit {104}.

Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

Der Umwandlungspunkt, bei welchem die 3. ( $\varepsilon\varepsilon$ )-Modification in die vierte übergeht, liegt ungefähr bei Zimmertemperatur von 47° C., vielleicht auch einige Grade höher; er ist aber nicht mit genügender Schärfe zu bestimmen, da die Doppelbrechung nur sehr allmählich abnimmt, um endlich ganz zu verschwinden.

Das specifische Gewicht der 4. ( $\varepsilon$ )-Modification kann ich nicht angeben, weil sämtliche von mir bei Zimmertemperatur durchgesehenen Kryställchen neben einfachbrechenden Partien auch noch doppeltbrechende enthielten.

Trimethylnormalpropylammoniumhexachlorostannat



1. ( $\varepsilon\varepsilon$ )-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakisoktaëdrisch).

Spec. Gewicht 4,545 bei 47° C.

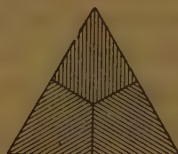
Sie wurde aus Wasser durch freiwillige Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur von mir erhalten; es sind fast ausnahmslos makroskopische Pseudooktaëder, die aus einem Aggregat zahlreicher feiner Zwillinglamellen bestehen. Die Spuren derselben verlaufen senkrecht zu den Pseudooktaëderkanten. An mikroskopischen Kryställchen ist regelmäßig entweder

ein steiles Triakisoktaëder oder Ikositetraëder mit der in Fig. 5 und 6 abgebildeten feinen Zwillingslamellierung entwickelt. Größere Krystalle sind partienweise einfach und dann wieder lamelliert.

Fig. 5.



Fig. 6.



Spaltbarkeit vollkommen nach dem Pseudooktaëder. Doppelbrechung schwach.

2. ( $\epsilon$ )-Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Habitus und Spaltbarkeit ebenso wie beim Platinsalz. Man erhält diese Modification durch sehr schwaches Erwärmen auf ca.  $20^{\circ}$ — $22^{\circ}$  C., oder aus heißem Wasser durch Abkühlung. Wegen der im letzten Stadium vor der Umwandlung herrschenden sehr schwachen Doppelbrechung ist der Umwandlungspunkt nicht scharf zu bestimmen.

**Trimethylisopropylammoniumhexachloroplatinat**

$PtCl_6(N.CH_3.CH_3.CH_3.iC_3H_7)_2$ . Schmelzp.  $237^{\circ}$  C.

1. ( $\gamma$ )-Modification: Regulär, dyakisdodekaëdrisch.

Spec. Gewicht 1,871 bei  $46^{\circ}$  C.

Sie bildet sich aus wässriger Lösung durch freiwillige Verdunstung oder über Schwefelsäure in einfachbrechenden Oktaëdern, die manchmal Andeutungen von kleinen Pentagondodekaëderflächen  $\{204\}$  besitzen. Schon bei  $44^{\circ}$  C., rascher bei höherer Temperatur wandeln sich die Krystalle in eine doppelbrechende Modification um, indem an einzelnen Stellen innerhalb des Krystalles doppelbrechende Leisten entstehen. Deswegen stellt das von mir oben angegebene specifische Gewicht nur einen, allerdings sehr angenäherten Wert dar.

Spaltbarkeit vollkommen nach  $\{444\}$ .

2. Modification: Rhombisch (hexagonal berechnet).

$$a : c = 4 : 1,2936.$$

Spec. Gewicht 1,74 Le Bel.

Sie wurde von Herrn Dr. Le Bel bei Zimmertemperatur erhalten, ebenso von mir in sehr kleinen Kryställchen zwischen ca.  $25^{\circ}$  und  $48^{\circ}$  C. An den wenigen, etwas größeren Kryställchen, die mir von Herrn Le Bel überlassen wurden, konnte ich constatieren, daß sie aus je drei Sektoren aufgebaut sind, die nach  $m$  sich in Zwillingsstellung befinden. Sämtliche

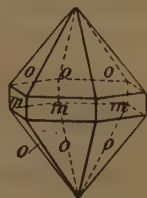


Kryställchen besaßen die Form eines hexagonalen Prismas mit aufgesetzter Bipyramide gleicher Stellung (Fig. 7). Da die Winkel höchstens 30' untereinander differierten, habe ich die Berechnung wie für einen wirklich hexagonalen Krystall durchgeführt.

Fig. 7.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:o = (10\bar{1}0):(10\bar{1}1) =$	—	$*33^{\circ}48' \pm 12'$
$o:o = (10\bar{1}1):(01\bar{1}1)$	$49^{\circ}61\frac{1}{2}'$	$48\ 56$

Wegen der Kleinheit konnte die Spaltbarkeit nicht beobachtet werden.



### Dimethyldiäthylammoniumhexachloroplatinat



Unter Zersetzung bei 259° C. schmelzend.

Stereochemische Betrachtungsweise läßt zwar bei der Base dieses und der drei folgenden isomorphen Isomeren als möglich erscheinen; aber alle bis jetzt versuchten Darstellungsweisen lieferten durchwegs identische Körper.

V. Meyer und M. Lecco (Ann. d. Chem. 180, 177 und Ber. d. d. chem. Ges. 1875, 8, 240) stellten das Jodid der Base dar aus Dimethylamin und Jodäthyl einerseits durch Erwärmen auf 80° C., andererseits aus Diäthylamin und Jodmethyl durch allmähliches Zutropfenlassen von Diäthylamin zu gut gekühltem Methyljodid. Beide Jodide erwiesen sich als vollkommen identisch.

Auch die abwechselnde Einführung von Methyl- und Aethylradicalen in das Ammoniak ergab mir ein mit dem V. Meyer'schen identisches Endproduct. Vom Aethylamin ausgehend erhielt ich nach der Methode von Hinsberg (Ann. d. Chem. 265, 181) aus demselben Aethylmethylamin; Erhitzung dieser Base mit Aethyljodid auf 75° C. ergab nur wenig Aethylmethyläthylamin, welches mit Methyljodid im geschlossenen Rohre auf ca. 88° C. erhitzt schließlich das gleiche Jodid und das gleiche Chloroplatinat ergab, wie die V. Meyer'sche Base. Vom Methylamin ausgehend erhielt ich durch abwechselnde Substitution der Wasserstoffatome mittels Aethyl- und Methylradicalen wieder das gleiche Endproduct. Um eine größere Ausbeute an Methyläthylmethylamin zu erzielen, wandte ich die Ladenburg'sche Methode (Passon, Ber. d. d. chem. Ges. 24, 1678 ff.) an, indem ich Methyläthylamin mit einem großen Überschuß von methylschwefelsaurem Kali in ziemlich concentrirter wässriger Lösung in einem geschlossenen Rundkolben ca. 50 Stunden lang auf dem kochenden Wasserbade erhitzte. Das so gewonnene Methyläthylmethylamin wurde dann mit Aethyljodid wieder in die quaternäre (mit den vorigen identische) Base überführt.

Endlich versuchte ich die Darstellung der Base noch auf folgende Weise: Eine hoch concentrirte Lösung von Triäthylmethylammoniumhy-

droxyd wurde nach dem Verfahren von Lossen (Ann. d. Chem. 181, 378) der trockenen Destillation unterworfen, wobei Diäthylmethylamin übergang. Letzteres wurde wieder mit Methyljodid im geschlossenen Rohre längere Zeit auf ca. 80° erhitzt. Das gebildete Jodid und das aus demselben gewonnene Chloroplatinat erwiesen sich vollkommen identisch mit den nach den übrigen Methoden gewonnenen Präparaten.

1. ( $\delta\delta$ )-Modification: Tetragonal-skalenoëdrisch (zum Teil pseudosymmetrisch).

$$a : c = 1 : 1,0875.$$

Spec. Gewicht 4,793 Le Bel, 4,799 Ries.

Aus heißem Wasser meist Pseudooktaëder mit  $\{111\}$  und  $\{1\bar{1}1\}$  im Gleichgewicht und mit in der Regel untergeordnetem, manchmal auch stärker hervortretendem Pseudohexaëder, gebildet aus  $c\{001\}$  und  $a\{100\}$ . Oft sind die Krystalle nach einer Pseudooktaëderfläche tafelig ausgebildet. An den von V. Meyer und Lecco, sowie von Klein (Ann. d. Chem. 1876, 181, 368) und Topsøe (Översigt K. D. Vidensk. Selsk. Förh. Kopenhagen 1882) untersuchten Krystallen fehlte die Fläche  $a\{100\}$  öfters.

Skalenoëdrisch ausgebildete Krystalle erhielt ich durch freiwillige Verdunstung der wässerigen Lösung aus einem hohen Becherglase, das mehrere Monate in einem Wandschrank verschlossen blieb. Ein Teil der erzielten Kryställchen bestand aus Pseudohexaëdern, deren Ecken abwechselnd durch das groß ausgebildete eine Tetraëder abgestumpft waren, während das andere fehlte oder nur ganz untergeordnet auftrat. Der andere Teil waren Pseudotetraëder  $\{111\}$ , deren Ecken durch das schwache  $\{1\bar{1}1\}$ , und deren Kanten durch das Pseudohexaëder abgestumpft waren. Unter sämtlichen Individuen dieser Krystallisation befand sich nicht ein einziger holoëdrisch ausgebildeter Krystall.

In allen Individuen findet sich immer eine mehr oder minder versteckte Zwillingbildung nach mehreren Flächen des Pseudorhombendodekaëders; während die einen Partien einheitlich und homogen sind, sind andere aus feinsten, oft erst mit sehr starker Vergrößerung nachweisbaren Zwillinglamellen nach diesem Gesetze aufgebaut, sodaß manchmal eine Krystallfläche aus Partien mit echten und solchen aus Scheinflächen besteht. Deswegen stimmen auch die Messungen der Winkel desselben Krystalls, besonders  $(111):(1\bar{1}1)$  und  $(001):(111)$  (Differenz 5'), auch an den vorzüglichst spiegelnden Flächen nicht gut untereinander überein; ferner liegen die parallelen Gegenflächen nie ganz in derselben Zone.

Berechnet:		Beobachtet:			
		Ries:	Bodewig:	Klein:	Topsøe:
$o : c = (111):(001) =$	—	*56° 58'	56° 55'	56° 54'	56° 58'
$o : o_1 = (111):(1\bar{1}1)$	72° 43'	72 45	72 42	72 34	72 44

Spaltbarkeit nach  $\{111\}$  vollkommen.

Doppelbrechung positiv; im convergenten Lichte ein vollkommen einaxiges Bild. Farbe rotgelb, beim Erhitzen blutrot werdend.

2. ( $\delta$ )-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

Stabil von  $76^{\circ}$  C. aufwärts; Spaltbarkeit nach  $\{111\}$  vollkommen.

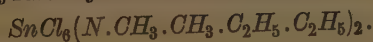
#### Umwandlungserscheinungen.

Zum Studium derselben eignen sich nur die allerdünnsten Blättchen nach  $\{111\}$  der ersten Modification.

Einheitliche Spaltstücke nach  $\{111\}$  ohne Lamellen gehen beim langsamen Erwärmen in die zweite Modification über und werden optisch isotrop, ohne daß das Auftreten einer Lamellenbildung dabei zu beobachten wäre. Die Isotropie bleibt bis zum Schmelzpunkte bestehen. Beim Wiederabkühlen auf  $74^{\circ}$ — $75^{\circ}$  C. erscheint die erste doppelbrechende Modification wieder unter gleichzeitigem Einsetzen von Lamellenbildung. Es zerfällt das ursprünglich einheitliche Spaltstück nach und nach in drei Systeme von zahlreichen feinen Lamellen, deren Spuren fast senkrecht zu den drei Pseudooktaëderkanten verlaufen; hier und da sind auch Lamellenspuren parallel zu diesen Kanten zu beobachten.

Nach starker Abkühlung in flüssiger Luft beobachtete ich sowohl auf  $c\{001\}$  als  $a\{100\}$  deutliche diagonal gekreuzte Streifung, was einem in tiefer Temperatur vor sich gehenden Zerfall in Lamellen nach  $\{110\}$  und  $\{011\}$  entspricht. Die Krystalle werden dabei blaß citronengelb; eine Umwandlung in Regulär ( $\gamma$ ) findet selbst bei ca.  $-180^{\circ}$  C. nicht statt, da Pseudoregulär ( $\delta\delta$ ) und Regulär ( $\gamma$ ) nicht enantiotrop sind.

#### Dimethyldiäthylammoniumhexachlorostannat



1. ( $\delta\delta$ )-Modification: Pseudosymmetrisch, wahrscheinlich triklin.

Spec. Gewicht 4,528 bei  $19^{\circ}$  C.

Ich erhielt diese Modification durch Abkühlung heißer salzsaurer Lösungen. Es waren zum Teil mimetische oktaëderähnliche Krystalle, an welchen nur die beiden Skalenoëder im Gleichgewicht ausgebildet waren; sie waren durchsetzt von zahlreichen Zwillinglamellen nach dem gleichen Gesetze wie beim Chloroplatinat, sodaß auch hier die Spuren derselben fast senkrecht zu den Pseudooktaëderkanten verlaufen. Ein anderer Teil der Krystalle bestand aus Zwillingen je zweier homogener Individuen, die nach  $\{101\}$  oder  $\{011\}$  sich in Zwillingstellung befanden. An den Wachstumsstellen fanden sich mehrere dünne Zwillinglamellen eingeschaltet. Da die Flächen der beiden Zwillingindividuen aber vielfach geknickt waren, konnten keine zuverlässigen Messungen gemacht werden. Die Winkel sind

zwar ähnlich wie beim Chloroplatinat, doch differieren die Pyramidenwinkel eines und desselben Krystalls so bedeutend, — auch bei guten Flächen —, daß ich vermute, die Krystalle seien triklin wie bei dem Bromostannat.

Die optischen Verhältnisse konnten nicht untersucht werden wegen vielfacher Trübungen der Krystalle.

### 3. ( $\delta$ )-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

Stabil von 89° C. aufwärts. Spaltbarkeit, wie bei der ersten Modification, vollkommen nach den Pseudooktaëderflächen.

Die beim Bromoplatinat als zweite (sphenöidische) Modification bezeichnete war beim Chlorostannat nicht zu erlangen. Sie scheint außerordentlich labil zu sein.

### Dimethyldiäthylammoniumhexabromoplatinat



4. ( $\delta\delta$ )-Modification: Pseudosymmetrisch, angenähert tetragonal-skalenoëdrisch.

Spec. Gewicht 2,350 bei 17° C.

$$a:c = 1:1,1106.$$

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $o'\{1\bar{1}1\}$  und  $a\{100\}$ . Die aus heißem Wasser durch Abkühlung oder bei gewöhnlicher Temperatur durch freiwillige Verdunstung erhaltenen Krystalle sind entweder tafelig nach  $c\{001\}$  oder nach  $o\{111\}$ . An diesem Salze tritt der pseudosymmetrische Aufbau der Krystalle noch viel entschiedener in den Winkeln zu Tage als am Chloroplatinat. Auf den Pyramidenflächen sind immer zwei scharfe Reflexe im Goniometer sichtbar, der eine hell, der andere schwächer (von den schmalen Zwillingsstreifen stammend); auf  $c\{001\}$  ebenfalls zwei Reflexe, die bei der Einstellung der einen Zone Basis-Pyramide sich fast decken, und entlang dem Verticalfaden nur wenig verschoben erscheinen, dagegen bei Einstellung der andern Kante Basis-Pyramide horizontal immer um 5' differieren. Die Messungen  $(001):(111)$  schwanken höchstens innerhalb 12', dagegen diejenigen von  $(111):(1\bar{1}1)$  an demselben, wenn auch vorzüglich spiegelnden Krystall, innerhalb 33'.

Das oben angegebene Axenverhältnis stellt also nur einen Näherungswert dar:

	Berechnet:	Beobachtet:	
$c:o = (001):(111) =$	—	*57°34'	
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	73°14'	73 12	} an demselben Krystall.
		73 0	
		73 41	
		73 33	
$a:o = (100):(111) =$	53 23	53 27	



Spaltbarkeit vollkommen nach dem Pseudooktaeder.

Doppelbrechung mittelstark und +; das Axenbild ist gestört; an mehreren Partien beobachtete ich statt der beiden senkrechten Balken diese Figur  $\infty$ ; an anderen Partien öffnet sich das Kreuz beim Drehen.

2. Modification: Monoklin, sphenoïdisch.

Spec. Gewicht 2,347 bei 18° C.

$$a:b:c = 0,7468:1:0,7525; \beta = 95^\circ 53'.$$

Wurde von mir zufällig einmal beim Abkühlen einer wässrigen Lösung dieses Salzes erhalten. Stabil von gewöhnlicher Temperatur bis 76° C.

Fig. 8.

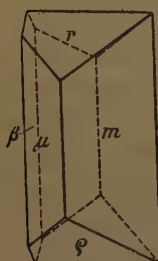
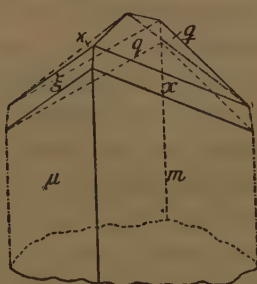


Fig. 9.



Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $\mu\{1\bar{1}0\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $\kappa\{0\bar{1}1\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $\varrho\{\bar{1}01\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $\beta\{0\bar{1}0\}$ . Langprismatische, kleine Kryställchen, die meist zu sternförmigen Häufchen vereinigt sind. Einfachste Combination:  $m$ ,  $\mu$ ,  $r$ ,  $\varrho$ ,  $\beta\{0\bar{1}0\}$ , s. Fig. 8. Oft sind aber auch noch  $q$  und  $\kappa$  vorhanden, meistens mit gerundeten Flächen. Gewöhnlich ist  $\beta\{0\bar{1}0\}$  größer ausgebildet, während  $b\{010\}$  entweder fehlt, oder nur angedeutet ist. Fast alle Individuen waren Zwillinge nach  $a\{100\}$ , s. Fig. 9.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:\mu = (110):(1\bar{1}0) =$	—	*73° 43'
$m:r = (110):(101) =$	—	*53 47
$m:\varrho = (\bar{1}10):(\bar{1}01) =$	—	*57 48
$r:q = (101):(011) =$	53° 40'	53 48
$r:\varrho = (101):(\bar{1}01) =$	90 26½	90 33
$\varrho:\varrho = (\bar{1}01):(\bar{1}01) =$	95 24	95 34

Spaltbarkeit wegen Kleinheit der Kryställchen nicht beobachtbar.

Auf den Prismenflächen infolge konischer Refraction keine Auslöschung; die beiden optischen Axen ziemlich geneigt gegen die Normale der beiden Prismenflächen.

### 3. Modification: Regulär, wahrscheinlich hexakistetraëdrisch.

Stabil von 73° C. bis zum Schmelzpunkte. Habitus und Spaltbarkeit wie bei der ersten Modification.

Ich erhielt sie öfters aus dem schwedischen Topfe; doch wandelt sie sich nach Entnahme aus der warmen Lösung zu rasch in die erste Modification um, sodaß eine Bestimmung des specifischen Gewichtes nicht gelingt.

Umwandlungserscheinungen. Bei langsamer Erwärmung geht die erste Modification bei 73° C. in die reguläre über; die Isotropie bleibt bei weiterem Erhitzen bis zum Schmelzpunkt; beim Abkühlen tritt Unterkühlung auf, sodaß erst bei 62° C. Rückumwandlung der dritten in die erste Modification stattfindet. Letztere zerfällt dabei vollständig in Lamellen nach dem gleichen Gesetz wie das entsprechende Chloroplatinat. Es findet hierbei eine schwache Zerreißung der Kryställchen statt.

Die zweite Modification wandelt sich ebenfalls bei 76° C. in die dritte reguläre um, ohne daß inzwischen eine andere Modification auftritt; bei Abkühlung auf 68° C. erscheint wieder die zweite und bleibt ohne Umwandlung bestehen auch bei gewöhnlicher Temperatur. Umwandlung und Rückumwandlung erfolgt ohne die geringste Spur einer Zerreißung.

Erste und zweite Modification stehen also zueinander nicht im Verhältnis der Enantiotropie, wohl aber zur dritten Modification.

Die untere Stabilitätsgrenze liegt bei der ersten Modification tiefer als bei der zweiten.

### Dimethyldiäthylammoniumhexabromostannat



#### 1. (δδ)-Modification: Triklin (pseudotetragonal und mimetisch).

Spec. Gewicht 2,083 bei 18° C.

Ich erhielt sie durch freiwillige Verdunstung ihrer wässerigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Die Krystalle waren durchgängig Viellinge nach sämtlichen Flächen von {101} und {110} des Pseudooktaëders, sodaß auf jeder Pseudooktaëderfläche drei Zwillingsgrenzen zu beobachten sind, die annähernd senkrecht auf den drei Kanten der Flächen stehen. Für Berechnung des Axenverhältnisses konnten darum brauchbare Winkelwerte nicht erlangt werden.

Die Messung eines einzigen sehr kleinen, einfachen Kryställchens ergab folgende Werte, nach denen zu schließen der Krystall triklone Symmetrie besitzt.

$$\begin{array}{lcl} c : o & = & (004) : (111) = 56^\circ 5' \\ c : o & = & (004) : (\bar{1}11) = 59 \ 54 \\ c : o & = & (004) : (4\bar{1}1) = 55 \ 41 \\ c : o & = & (004) : (\bar{4}\bar{1}1) = 55 \ 41 \end{array}$$

$$o : o = (111) : (\bar{1}11) = 72^{\circ} 23'$$

$$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) = 72^{\circ} 33'$$

Optisch zweiaxig; die Orientierung konnte nicht näher verfolgt werden.

## 2. Modification: Monoklin spheoïdisch.

$$a : b : c = 0,7604 : 1 : 0,7334; \beta = 100^{\circ} 7'.$$

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $\mu\{1\bar{1}0\}$ ,  $x\{121\}$ ,  $\xi\{1\bar{2}1\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $\kappa\{0\bar{1}1\}$ . Die Krystalle waren durchgängig Zwillinge nach  $a\{100\}$  mit den angegebenen Flächen, und nur an dem einen Ende ausgebildet. Eine Krystallisation lieferte Zwillinge nach  $a\{100\}$ , die an dem einen Ende die Flächen  $x\{121\}$ ,  $\xi\{1\bar{2}1\}$  und  $q\{011\}$  besaßen, s. Fig. 9, S. 534.

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : \mu = (110) : (1\bar{1}0) =$	—	$*73^{\circ} 37'$
$m : q = (110) : (011)$	—	$*62^{\circ} 19'$
$m : x = (110) : (121)$	—	$*31^{\circ} 34'$
$q : \kappa = (011) : (0\bar{1}1)$	$71^{\circ} 38'$	$71^{\circ} 12'$
$x : \xi = (121) : (1\bar{2}1)$	$89^{\circ} 39'$	$89^{\circ} 21'$
$m : r = (110) : (101)$	$52^{\circ} 43'$	$52^{\circ} 42'$

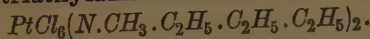
Spaltbarkeit nicht beobachtet; auf den Prismenflächen infolge konischer Refraction keine Auslöschung.

## 3. ( $\delta$ )-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

Stabil über  $66^{\circ}$  C.; im übrigen gleich wie beim Bromoplatinat.

Umwandlungserscheinungen. Erste und zweite Modification gehen beim Erhitzen auf  $66^{\circ}$  C. in die dritte reguläre Modification über. Erhitzen auf noch höhere Temperaturen verändert die Isotropie nicht mehr. Rückumwandlung bei  $60^{\circ}$  C.; sonst wie das Bromoplatinat sich verhaltend.

## Methyltriäthylammoniumhexachloroplatinat



Zersetzungspunkt  $250^{\circ}$  C. (wenn ca.  $20'$  lang auf diese Temperatur erhitzt wird).

Das Salz wurde bereits früher krystallographisch untersucht von Klein (Ann. d. Chem. 1876, 181, 368) und von Topsøe (Oversigt K. D. Vidensk. Selks. Förh. Kopenhagen, Ausz. diese Zeitschr. 8, 273). Beide hielten es für tetragonal mit dem Axenverhältnis  $4 : 1,04—1,02$ .

## 4. ( $\varepsilon\varepsilon$ )-Modification: Pseudosymmetrisch, wahrscheinlich monoklin.

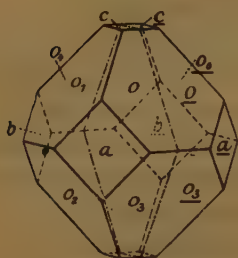
Spec. Gewicht 4,734 Le Bel.

Stabil von  $32^{\circ}$  C. bis zu tiefen Temperaturen unterhalb  $0^{\circ}$  C. Durch freiwillige Verdunstung aus wässriger Lösung erhielt ich Krystalle von

4) Dieser Winkel lieferte sehr schlechte Messungen und schwankte um  $4\frac{1}{2}^{\circ}$ .

der gleichen Combination, wie sie von Topsøe erhalten worden waren, nämlich Pseudooktaëder mit untergeordnetem Pseudohexaëder. Die Krystalle

Fig. 10.



sind mimetische und bestehen aus zahlreichen makroskopischen und mikroskopischen Lamellen nach den verschiedenen Flächen des Pseudorhombendodekaëders. Regelmäßig bilden je zwei solche mimetische Krystallindividuen einen Zwilling nach  $\{1\bar{1}0\}$  meiner Aufstellung, s. Fig. 10. Letztere wurde so gewählt wegen der Analogie mit dem ganz ähnlichen Triäthylpropylammoniumhexachloroplatinat.

In der folgenden Winkeltabelle gebe ich die Messungen von einem vorzüglich spiegelnden Kryställchen und zwar von beiden Zwillingsindividuen, aus welchen er zusammengesetzt ist, um ein Maß für die Genauigkeit der Winkelmessung zu bieten. Topsøe's Angaben sind wohl Mittelwerte aus mehreren verschiedenen Winkeln, die hier gesondert aufgeführt sind, wie es dem krystallographischen Befund entspricht.

Wie aus der Winkeltabelle hervorgeht, nähern sich besonders die Winkel der pseudohexaëdrischen Scheinflächen der zwei einzelnen Individuen innerhalb der Fehlergrenzen denen eines wirklich regulären Krystalles. Fläche  $c\{001\}$  und  $c\{00\bar{1}\}$  sind an den mimetischen Kryställchen nie einander parallel.

$a : \underline{a} = (100) : (010) = 90^\circ 27'$	
$b : \underline{b} = (0\bar{1}0) : (\bar{1}00) = 89 \ 40$	
$a : b = (100) : (0\bar{1}0) = 90 \ 5$	
$\underline{a} : \underline{b} = (010) : (\bar{1}00) = 89 \ 59$	
$a : c = (100) : (001) = 90 \ 4$	
$a : c_1 = (100) : (00\bar{1}) = 90 \ 4$	
$\underline{b} : c = (\bar{1}00) : (001) = 89 \ 57$	
$\underline{b} : c_1 = (\bar{1}00) : (00\bar{1}) = 89 \ 56$	
$b : c = (0\bar{1}0) : (001) = 89 \ 57$	
$b : c_1 = (0\bar{1}0) : (00\bar{1}) = 89 \ 55$	
$\underline{a} : c = (100) : (001) = 90 \ 3$	
$\underline{a} : c_1 = (100) : (00\bar{1}) = 90 \ 6$	
$b : o_1 = (0\bar{1}0) : (1\bar{1}1) = 54 \ 55$	
$o : o_1 = (111) : (1\bar{1}1) = 70 \ 3$	
$\underline{a} : \underline{o} = (100) : (111) = 54 \ 39$	
$\underline{a} : \underline{o} = (100) : (111) = 54 \ 37$	
$\underline{a} : o_1 = (100) : (1\bar{1}1) = 54 \ 40$	
$\underline{a} : o_5 = (100) : (\bar{1}11) = 54 \ 39$	
$\underline{a} : o_3 = (100) : (11\bar{1}) = 54 \ 34$	



$a : a_3 = (100) : (1\bar{1}\bar{1})$	$= 54^\circ 29'$
$a : a_2 = (100) : (1\bar{1}\bar{1})$	$54 \ 40$
$\bar{b} : a_5 = (040) : (\bar{1}11)$	$54 \ 56$
$\bar{b} : a_2 = (0\bar{1}0) : (1\bar{1}\bar{1})$	$54 \ 57$
$a_1 : a_4 = (1\bar{1}1) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$70 \ 47$
$a : a_5 = (111) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$70 \ 45$

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Pseudooktaëder; sie setzt infolge der Lamellierung stellenweise ab oder wird feinfaserig.

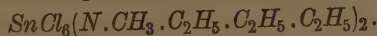
Optisch zweiaxig, Doppelbrechung schwach.

2. ( $\epsilon$ )-Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Stabil von  $32^\circ$  C. aufwärts. Erhältlich aus heißer wässriger Lösung in sehr großen Oktaëdern mit untergeordnetem Hexaëder. Bald nach Entnahme aus der warmen Lösung beginnt die Umwandlung und das Auftreten von doppeltbrechenden Lamellen der ersten Modification, weshalb das spezifische Gewicht nicht bestimmt werden kann.

Vollkommene Spaltbarkeit nach dem Oktaëder.

#### Methyltriäthylammoniumhexachlorostannat



1. ( $\epsilon\epsilon$ )-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakisoktaëdrisch).

Spec. Gewicht 4,478 bei  $17^\circ$  C.

Sie wurde von mir durch langsame Abkühlung einer schwach salzsäuren wässrigen Lösung von  $36^\circ$  auf  $24^\circ$  C. in großen wasserklaren Pseudooktaëdern mit untergeordnetem Pseudohexaëder erhalten. Die Krystalle waren völlig durchsetzt von breiteren und schmälere Zwillingslamellen, deren Spuren fast senkrecht stehen auf den Pseudooktaëderkanten. Bei längerem Aufbewahren nehmen diese Krystalle ein porzellanartiges trübes Aussehen an infolge Auftretens kleinster Sprünge, ohne daß sich aber eine Umwandlung in eine andere Modification zeigt.

Beim Verdunsten eines Tropfens der neutralen wässrigen Lösung auf einem Objectglase bei gewöhnlicher Temperatur erhielt ich auch schwach doppeltbrechende Oktaëder ohne Zwillingslamellen. Sie waren aber nicht meßbar.

2. ( $\epsilon$ )-Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Stabil von  $36^\circ$  C. aufwärts. Sie scheidet sich aus heißer stark salzsaurer Lösung in großen wasserklaren Oktaëdern ab, die zuweilen auch das Hexaëder zeigen; nach Herausnahme aus der warmen Lösung nehmen sie infolge beginnender Umwandlung rasch ein porzellanartig trübes Aussehen an, weshalb das spezifische Gewicht nicht bestimmt werden konnte.

Im labilen Zustande erhielt ich diese Modification regelmäßig bei der Darstellung des Salzes aus seinen beiden Componenten in wässriger Lösung

von Zimmertemperatur; auch durch Verdunstung eines Tropfens der neutralen wässerigen Lösung; sie verschwindet aber beim Eintrocknen des Tropfens, oder wird doppeltbrechend.

Vollkommene Spaltbarkeit nach {111}.

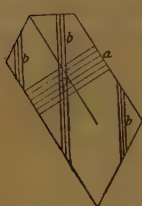
### Methyltriäthylammoniumhexabromoplatinat



1. ( $\epsilon\epsilon$ )-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakisoktaëdrisch).

Spec. Gewicht 2,250 bei 17° C.

Fig. 11.



Aus warmem Wasser krystallisiert das Salz beim Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur in Pseudokubooktaëdern, die in den Winkeln den entsprechenden regulären Formen außerordentlich nahe stehen. Sie sind mimetische Gebilde und durchweg aus makroskopischen (bis  $4\frac{1}{2}$  mm breiten) und mikroskopischen Lamellen nach mehreren Flächen des Pseudorhombendodekaëders zusammengesetzt.

Spaltbarkeit nach dem Pseudooktaëder vollkommen, aber öfters faserig wegen der alternierenden Lamellen. Doppelbrechung kräftig.

2. ( $\epsilon$ )-Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Sie krystallisiert aus heißem Wasser beim Abkühlen auf 32° C.; bei weiterem Abkühlen unter 32° C. zerfällt sie in doppeltbrechende Lamellen der ersten Modification.

Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

Umwandlungserscheinungen. Die Doppelbrechung der ersten Modification wird beim Erwärmen allmählich schwächer, kurz vor Erreichung des Umwandlungspunktes verschwinden die Lamellen, worauf die Verbindung bei 32° C. isotrop wird; die Isotropie bleibt bis zum Schmelzpunkte. Die sich abkühlenden Krystalle werden bei 29° C. wieder doppeltbrechend und bei 28 $\frac{1}{2}$ ° C. erscheinen zahlreiche Lamellen.

Bei starker Abkühlung mittels flüssiger Luft verschwinden sämtliche Lamellen, die sonst auf {111} sichtbar sind, die Krystalle bleiben doppeltbrechend, sind aber durchweg homogen. Bei allmählich steigender Temperatur erscheinen wieder Lamellen, zuerst das in Fig. 11 mit *a*, und bei noch höherer Temperatur unter 0° C. das mit *b* bezeichnete System.

### Methyltriäthylammoniumhexabromostannat



Fällt beim Vermischen der berechneten Mengen von  $\text{SnBr}_4$  und des Bromids dieser Base in wässerigen Lösungen als farbloser Niederschlag der

zweiten Modification aus. In Wasser leicht löslich, weniger in Alkohol, aus welchem krystallisiert wurde.

1. ( $\epsilon\epsilon$ )-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakisoktaëdrisch).

Spec. Gewicht 1,987 bei 18° C.

Stabil unterhalb 22° C. Aus Aethylalkohol erhielt ich durch langsame Verdunstung Krystalle von hellgelber Farbe. Sie sind durchgängig zusammengesetzt aus wahrscheinlich monoklinen Lamellen, deren Spuren senkrecht zu den Pseudooktaëderkanten verlaufen. Bei besonders schöner und ebenmäßiger Ausbildung bestehen solche Pseudooktaëder aus zwölf Sektoren.

Bei Mikrokrystallisation erhielt ich durch Verdunstenlassen eines Tropfens der wässerigen Lösung zierliche faserförmige reguläre Kryställchen und krystallinische Aggregate, die nach einiger Zeit doppeltbrechend werden. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist aber nicht groß.

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Pseudooktaëder; meist treppenförmig infolge der oft wiederholten Zwillingsbildung.

Optisch zweiaxig; Doppelbrechung schwach.

2. ( $\epsilon$ )-Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Stabil von 22° C. aufwärts; metastabil bei Zimmertemperatur in der Mutterlauge. Nach Entnahme aus der Lösung wandeln sich die Kryställchen in die erste Modification um, ohne daß es gelänge, ihr spec. Gewicht vorher zu bestimmen.

Entweder nur Oktaëder oder Kubooktaëder, oder Hexaëder mit untergeordnetem Oktaëder; auch sind manchmal schmale Flächen des Rhombendodekaëders vorhanden.

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Oktaëder.

Trimethylnormalbutylammoniumhexachloroplatinat



Zersetzungspunkt bei ca. 259° C. (bei  $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen).

1. ( $\gamma$ )-Modification: Regulär, dyakisidodekaëdrisch.

Spec. Gewicht 1,795 Le Bel.

Entsteht bei freiwilliger Verdunstung wässriger Lösungen in Zimmertemperatur oder durch Abkühlung warmer Lösungen von ca. 50° C. auf gewöhnlicher Temperatur; da das Salz in Wasser und anderen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, besitzen die abgeschiedenen, sehr spröden Kryställchen nur geringe Dimensionen.

Makroskopisch nur Oktaëder, die öfters aus Zwillingsbildungen nach {101} bestehen; mikroskopische Krystallisation liefert die mannigfaltigsten und zierlichsten Viellings-, besonders Sechslingsbildungen nach {101}, wie

andere Salze dieser Reihe, bei welchen die dyakisdodekaëdrische Modification ( $\gamma$ ) auftritt.

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Oktaëder. An einzelnen Krystallen tritt zum Teil anomale Doppelbrechung einzelner Partien auf, die erst bei Erhitzung auf  $226^{\circ}$  C. verschwindet und bei Abkühlung auf  $190^{\circ}$  C. wieder zum Vorschein kommt.

2. ( $\delta$ )-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

Diese konnte nur auf mikroskopischem Wege nachgewiesen werden. Sie scheidet sich aus nicht zu concentrirten heißen wässerigen Lösungen in scharfen begrenzten einzelnen Tetraëdern oder Häufchen solcher ab; wenn der Tropfen sich bis etwa  $60^{\circ}$  C. abgekühlt hat, erscheint neben ihr die erste Modification. Beide Modificationen bleiben längere Zeit auch bei gewöhnlicher Temperatur nebeneinander bestehen; schließlich verschwinden aber sämtliche Kryställchen der zweiten. Im schwedischen Topfe erhielt ich durch Abkühlung immer nur die dyakisdodekaëdrische Modification, welche zwischen  $0^{\circ}$  und ca.  $50^{\circ}$ — $70^{\circ}$  C. die stabilere ist.

Trimethylnormalbutylammoniumhexachlorostannat



1. ( $\gamma$ )-Modification: Regulär, dyakisdodekaëdrisch.

Spec. Gewicht 4,534 bei  $17^{\circ}$  C.

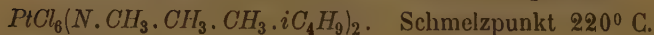
Ich erhielt sie aus Wasser durch Abkühlung in warzenförmigen Aggregaten, die sehr oft trüb und undurchsichtig sind. Die Krystallflächen sind geknickt infolge wiederholter zwillingsartiger Durchdringung; makroskopisch auch Oktaëder, mikroskopisch die zierlichsten Viellingsbildungen nach {104}, durch deren Zuwachsung einfache Oktaëder entstehen.

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Oktaëder. Auch hier ist anomale Doppelbrechung einzelner Krystallpartien vorhanden, die beim Erhitzen auf  $190^{\circ}$  C. schwindet, um bei Abkühlung auf  $174^{\circ}$  C. wiederzukehren.

2. ( $\delta$ )-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

Wie beim Chloroplatinat nur mikroskopisch nachzuweisen.

Trimethylisobutylammoniumhexachloroplatinat



1. ( $\gamma\gamma$ )-Modification: Pseudosymmetrisch (-dyakisdodekaëdrisch).

Spec. Gewicht 4,754 bei  $17^{\circ}$  C.

Sie bildet sich bei ca.  $40^{\circ}$  C. durch freiwillige Verdunstung in klaren Pseudooktaëdern; die Krystalle sind mimetische und besitzen zahlreiche breitere oder schmalere Zwillingslamellen nach Pseudorhombendodekaëderflächen; die Spuren verlaufen senkrecht zu den Pseudooktaëderkanten.



Spaltbarkeit vollkommen nach dem Pseudooktaëder. Optisch zwei-axig, Doppelbrechung von mittlerer Stärke.

## 2. Modification: Vermutlich triklin.

Spec. Gewicht 4,692 bei 18° C.

Die Ermittlung der Elemente dieser Modification ist mir trotz vieler Bemühungen nicht gelungen. Die Krystalle sind entweder quadratische Tafeln, oder es sind ein Paar gegenüberliegende Ecken solcher quadratischer Tafeln gerade abgestumpft und die Krystalle dann nach diesen abstumpfenden Richtungen als Sechsecke verlängert. Die Krystalle sind regelmäßige Zwillinge oder Drillinge und bilden Durchdringungen, sodaß bei der Messung die Reflexe nicht mit Sicherheit den einzelnen Individuen zuerkannt werden können. Einzelne Winkel erinnern stark an Winkel des regulären Systems.

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

## 3. ( $\gamma$ )-Modification: Regulär, dyakisdodekaëdrisch.

Sie bildet sich beim Verdunstenlassen eines heißen Tropfens der wässerigen Lösung in Wasser in mikroskopischen Oktaëdern und rechtwinkelig gestrickten Formen, in Drillingen und Vierlingen, die beim Abkühlen doppeltbrechend werden, manchmal momentan, indem sie wahrscheinlich sich in die erste Modification umwandeln. Auch in makroskopischen Oktaëdern habe ich sie erhalten aus heißer wässriger Lösung; dieselben wandeln sich beim Abkühlen sowohl in als außerhalb der Lösung um und zerfallen oder verschwinden wieder.

## 4. ( $\delta$ )-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

Stabil von 167° C. aufwärts; metastabil zwischen 144° und 167° C.

Umwandlungserscheinungen. Die 1. ( $\gamma\gamma$ )-Modification wandelt sich beim Erhitzen auf 66° C. in ein wirrfaseriges, doppeltbrechendes Aggregat der zweiten um, wobei viele Partien undurchsichtig werden.

Die zweite Modification scheint bei Zimmertemperatur schon im metastabilen Zustande sich zu befinden; während nämlich einzelne Krystalle jahrelang unverändert bleiben, wandeln sich andere der gleichen Krystallisation schon nach einigen Tagen um, wahrscheinlich in die erste Modification. Dagegen sind bei Temperaturen oberhalb 20° C. und unterhalb 50°—60° C. die Bedingungen für Bildung der zweiten Modification aus Lösungen am günstigsten, während bei höherer Temperatur als ca. 60° nur die dritte, reguläre ( $\gamma$ ) allein sich bildet.

Beim Erhitzen wird die zweite (trikline) Modification von ca. 100° C. an schwächer doppeltbrechend, von 120° C. an nimmt aber die Doppelbrechung wieder zu; es scheint eine Änderung in der optischen Orientierung vor sich zu gehen. Bei 167° werden dann die Krystalle plötzlich

optisch isotrop. Infolge Unterkühlung findet die Rückumwandlung erst bei  $144^{\circ}\text{C}$ . statt.

**Dimethyläthylnormalpropylammoniumhexachloroplatinat**

$\text{PtCl}_6(\text{N} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7)_2$ . Zersetzungspunkt  $256^{\circ}\text{C}$ .

$\text{Pt} = 30,27\%$  ber.,  $30,23\%$  gef. (bestimmt an der ersten Modification).

1. ( $\epsilon\epsilon$ )-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakisoktaëdrisch).

Spec. Gewicht 4,812 Le Bel.

Das Salz ist sehr schwer in einigermaßen brauchbaren Krystallen zu erhalten; verhältnismäßig am besten gewinnt man es durch langsame Verdunstung der wässerigen Lösung über Schwefelsäure bei etwa  $40^{\circ}\text{C}$ . in Pseudooktaëdern mit einzelnen Flächen des Pseudohexaëders. Sämtliche Krystalle sind mimetische und durchgängig aus Zwillinglamellen aufgebaut, deren Spuren annähernd senkrecht oder auch parallel den Pseudooktaëderkanten verlaufen. Die Lamellen können auf einigen Flächen sehr breit sein. Die Verzwillingung geht also nach Flächen des Pseudorhombendodekaëders. Tetraëdrische oder pseudotetraëdrische Krystalle wurden weder in heißer noch kalter Lösung von mir beobachtet, sondern nur holoëdrische Krystalle.

Aus dem schwedischen Topfe erhält man durch langsame Abkühlung nur sternförmig gehäufte Aggregate kleiner Kryställchen, die ebenfalls mimetisch sind, wenn sie auch wenige Zwillinglamellen besitzen. An denselben findet sich auch öfters eine Pseudorhombendodekaëderfläche ausgebildet.

Die Winkel weichen von den regulären bedeutend mehr ab, als die pseudooktaëdrischen Modificationen der übrigen Salze, weshalb sie hier aufgeführt sind.

Beobachtet:	Beobachtet:
$o : o_1 = 66^{\circ} 28'$	$o_5 : o_7 = 74^{\circ} 30'$
$o : o_3 = 73 \ 51$	$o_4 : o_6 = 72 \ 42$
$o_1 : o_2 = 72 \ 21$	$o_4 : o_5 = 64 \ 22$
$o_2 : o_3 = 63 \ 57$	$o_2 : o_7 = 72 \ 8$
$o : o_4 = 72 \ 5$	$o_1 : o_5 = 73 \ 58$
$o_3 : o_6 = 73 \ 58$	$c : o = 56 \ 6$
$o_6 : o_7 = 66 \ 47$	$c : o_1 = 55 \ 37$
$c : o_5 = 50 \ 0$	$b : o_6 = 56 \ 47$
$c : o_4 = 52 \ 42$	$b : o = 56 \ 40$

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Pseudooktaëder.

2. ( $\epsilon$ )-Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Entsteht aus der ersten Modification durch Erhitzen derselben auf  $103^{\circ}\text{C}$ . Der Umwandlung geht das Auftreten neuer Zwillinglamellen unmittelbar voraus. Rückumwandlung bei  $90^{\circ}\text{C}$ .

Bei Mikrokrystallisationsversuchen erhielt ich nie Halbflächen-gebilde, wie z. B. Pseudotetraëder, sondern immer holoëdrische Pseudooktaëder, woraus mit Sicherheit die Zugehörigkeit der beiden Modificationen zu Pseudoregulär ( $\varepsilon\varepsilon$ ) bzw. Regulär ( $\varepsilon$ ) hervorgeht. Häufig treten Zwillingengebilde nach mehreren Pseudorhombendodekaëderflächen auf.

**Dimethyläthylnormalpropylammoniumhexachlorostannat**

$\text{SnCl}_6(\text{N}.\text{CH}_3.\text{CH}_3.\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_3\text{H}_7)_2$ . Dargestellt von Ries.

1. ( $\varepsilon\varepsilon$ )-Modification: Monoklin prismatisch, pseudosymmetrisch.

Spec. Gewicht 1,543 bei 18° C., Ries.

Aus heißer, ziemlich concentrirter Salzsäure läßt sich dieses Chlorostannat in teilweise brauchbaren Kryställchen erhalten; der Hauptsache nach bestehen die Krystallisationen und Abscheidungen, besonders die bei mittlerer und höherer Temperatur erfolgten, nur aus warzenförmig gehäuften trüben Aggregaten; die Abscheidungen von 30° C. ab enthalten aber auch wasserklare Individuen, die eine teilweise Untersuchung, wenn auch keine Bestimmung der Elemente gestatten. Meist bestehen sie aus mimetischen Pseudooktaëdern mit ähnlichen Winkeln wie das Chloroplatinat; öfters sind die Kryställchen spitzrhomboëdrisch ausgebildet mit den Formen  $c\{001\}$  und  $m\{110\}$ , besitzen keine Zwillinglamellen und löschen einheitlich aus.

Beobachtet:

$$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 66^\circ 29'$$

$$c : m = (001) : (110) = 72^\circ 18'$$

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Pseudooktaëder. Optisch zweiaxig. Die Hauptschwingungsrichtungen auf  $c\{001\}$  liegen diagonal und symmetrisch zu den Kanten  $c : m$  auf  $c\{001\}$ .

2. ( $\varepsilon$ )-Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Bildung aus der ersten Modification durch Erhitzen auf 104° C.; Rückumwandlung infolge Unterkühlung erst bei 70° C. unter Zerfall in zahlreiche Lamellen nach pseudorhombendodekaëdrischen Flächen.

**Tetraäthylammoniumhexachloroplatinat**

$\text{PtCl}_6(\text{N}.\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Zersetzungspunkt ca. 250° C.

Bereits früher von Topsøe (s. diese Zeitschr. 8, 268) und mir (diese Zeitschr. 36, 360) teilweise beschrieben. Die makroskopischen Krystallisationen bestehen immer nur aus Kubooktaëdern oder Hexaëdern mit untergeordneten scheinbaren Oktaëdern oder umgekehrten Combinationen dieser beiden Formen. Mikrokrystallisationen lieferten mir neuerdings den sicheren Beweis für die pseudotetraëdrische Symmetrie der ersten folgenden Modification. Ich erhielt nämlich dabei regelmäßig zahlreiche Kubotetraëder oder Tetraëder mit untergeordnetem Hexaëder. Das Tetraëder mit

entgegengesetztem Vorzeichen ist in diesen Fällen nur minimal entwickelt; daneben auch Hexaëder mit beiden Tetraëdern in gleich guter Ausbildung.

1. ( $\delta\delta$ )-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakistetraëdrisch).

Spec. Gewicht 1,712 Le Bel, 1,716 Ries.

Spaltbarkeit vollkommen nach dem positiven und negativen Tetraëder.

2. ( $\delta$ )-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

Der Umwandlungspunkt der 1. ( $\delta\delta$ )-Modification, bei welchem sie in die 2. ( $\delta$ )-Modification übergeht, liegt nach erneuter Bestimmung an vorzüglichem Material bei 95° C.; beim Wiederabkühlen auf 93° C. zerfällt die reguläre Modification in zahlreiche Lamellen nach Pseudorhombendodekaëderflächen; bei 90° C. treten noch weitere solche auf, die mit den vorigen einen Winkel von 60° bilden und ebenfalls nach Pseudorhombendodekaëderflächen gehen.

**Tetraäthylammoniumhexachlorostannat**  $\text{SnCl}_6(\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

1. ( $\delta\delta$ )-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakistetraëdrisch).

Spec. Gewicht 1,477 bei 18° C.

Aus heißer salzsaurer Lösung meist nur in kleinen Pseudooktaëdern zu erhalten; Pseudohexaëderflächen sind selten. Wie das Chloroplatinat durchwegs aus Zwillinglamellen nach dem Pseudorhombendodekaëder aufgebaut. Die Spuren der Lamellen stehen auf den Kanten der Pseudooktaëderflächen fast genau senkrecht.

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Pseudooktaëder. Beim Erhitzen treten zwischen 60° und 80° C. noch zahlreiche neue Lamellen gleicher Orientierung auf.

2. ( $\delta$ )-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

Stabil von 408° C. aufwärts; die Isotropie bleibt bis zum Schmelzpunkt.

**Tetraäthylammoniumhexabromoplatinat**  $\text{PtBr}_6(\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

1. ( $\delta\delta$ )-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakistetraëdrisch).

Spec. Gewicht 2,208 bei 17° C.

Stabil unter 124° C. bis zu Temperaturen unter 0°. Scheidet sich aus heißem Wasser bei langsamer Abkühlung in großen mimetischen Kubooktaëdern oder Tafeln nach Pseudohexaëderflächen aus. Die zahlreichen Lamellen nach Pseudorhombendodekaëderflächen sind teils nur mikroskopisch, teils erreichen sie eine ansehnliche Breite.

Wegen der wiederholten Zwillingbildung ist eine Berechnung der dem Hexaëder und Oktaëder in ihren Winkeln außerordentlich nahe stehenden Krystalle unmöglich.



Beobachtet:

$a : c = (100) : (001)$	$= 90^\circ 9'$
$a : c = (\bar{1}00) : (001)$	$90 \quad 4$
$a : b = (100) : (010)$	$90 \quad 2$
$c : o = (001) : (1\bar{1}1)$	$54 \quad 59$
$c : o = (001) : (111)$	$55 \quad 4$
$a : o = (100) : (111)$	$55 \quad 40$
$a : o = (100) : (1\bar{1}1)$	$55 \quad 14$
$a : o = (\bar{1}00) : (111)$	$54 \quad 9$
$b : o = (010) : (111)$	$54 \quad 8$
$o : o_1 = (111) : (1\bar{1}1)$	$71 \quad 52$

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Pseudooktaeder.

Auf  $c\{001\}$  ist die erste Mittellinie fast senkrecht;  $2E = \text{ca. } 5^\circ$ , Doppelbrechung stark, negativ. Im parallelen Lichte bleibt  $c\{001\}$  zwischen gekreuzten Nicols dunkel wie ein einaxiger Krystall.

Beim Erhitzen dieser Modification wird die Doppelbrechung im letzten Stadium vor erfolgender Umwandlung schwach und schließlich bei  $124^\circ \text{C.}$  Null; beim Abkühlen auf  $114^\circ \text{C.}$  tritt wieder Doppelbrechung auf. Einzelne Blättchen von anderer krystallographischer und optischer Orientierung werden beim Erhitzen schon bei  $119^\circ \text{C.}$  zwischen gekreuzten Nicols dunkel, bei  $122^\circ \text{C.}$  aber tritt wieder Aufhellung ein, bis endlich bei  $124^\circ \text{C.}$  ebenfalls die Isotropie auftritt. Dieses verschiedene Verhalten hängt wohl zusammen mit der Zwillingsbildung nach Flächen, die einander unter fast  $90^\circ$  schneiden.

2. ( $\delta$ )-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch, stabil von  $124^\circ \text{C.}$  aufwärts.

Tetraäthylammoniumhexabromostannat  $\text{SnBr}_6(\text{N.C}_2\text{H}_5.\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

1. ( $\delta\delta$ )-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakistetraëdrisch).

Spec. Gewicht 4,980 bei  $16^\circ \text{C.}$

Krystalle aus Wasser durch freiwillige Verdunstung bei  $16^\circ \text{C.}$  erhalten waren Pseudooktaëder und Zwillinge nach einer Pseudorhombendodekaëderfläche. Vielfache Knickungen der Flächen verhinderten genauere Messungen.

Bei mikroskopischen Krystallisationsversuchen erhielt ich aus Wasser bei Zimmertemperatur sehr oft doppeltbrechende Würfel. Sie waren zusammengesetzt aus 24 Sektoren nach allen Pseudorhombendodekaëderflächen. Die Doppelbrechung der Sektoren ist schwach bis mittel, an den Diagonalen des würfelartigen Gebildes dagegen sehr schwach. Bei fortschreitender Krystallisation bildeten sich auch Hexaëder mit untergeordnetem Dodekaëder.

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Pseudooktaëder.

2. ( $\delta$ )-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

Stabil von  $442^{\circ}$  C. aufwärts; die Isotropie bleibt bis zum Schmelzpunkte bestehen; bei Abkühlung tritt wenige Grade unter  $442^{\circ}$  unter Lamellenbildung wieder die erste Modification auf.

Trimethylactivamylammoniumhexachloroplatinat  
 $PtCl_6(N \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot CH_3 \cdot {}^aC_5H_{11})_2$ . Schmelzpunkt  $220^{\circ}$  C.

Spec. Gewicht 1,654 bei  $49^{\circ}$  C.

Monoklin, spheñoïdisch.

$$a:b:c = 1,6487:1:2,0808; \quad \beta = 90^{\circ} 19'.$$

Das von Le Bel dargestellte Salz ist leicht löslich in Wasser, aus welchem es sowohl in der Hitze als Kälte in dieser Modification krystallisiert.

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $p\{1\bar{1}1\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $\pi\{1\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $s\{201\}$ ,  $\sigma\{20\bar{1}\}$ ,  $t\{102\}$ ,  $\tau\{10\bar{2}\}$ . Die Ausbildung der Krystalle ist eine mannigfaltige. Aus heißer wässriger Lösung bilden sich beim Abkühlen große pseudohexagonale Tafeln, oft mit allen angegebenen Flächen, s. Fig. 12. Beim freiwilligen Verdunsten wässriger Lösungen kommen besonders Ausbildungen wie Fig. 13 und Fig. 14 vor.

Fig. 12.



Fig. 13.

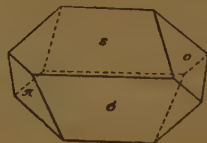
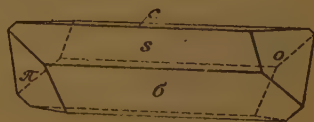


Fig. 14.



Das Krystallsystem ist von mir durch Messung als monoklin bestimmt worden; die Abweichungen von rhombischer Symmetrie sind in einzelnen Zonen, z. B.  $[001:201]$ , aber nur minimal. Einzelne Individuen erwiesen sich zusammengesetzt aus zwei oder vier Sektoren, die nach  $(110)$  und  $(1\bar{1}0)$  sich in Zwillingsstellung befanden; die Grenzen waren aber nicht scharf ausgebildet. Der Winkel  $(201):(111)$ , bzw.  $(\bar{2}01):(\bar{1}11)$  stimmt mit dem berechneten Werte sehr wenig überein, obwohl die gemessenen Winkel sehr gute Übereinstimmung unter einander zeigen; diese Differenz ist auch bei Annahme rhombischer Symmetrie nicht zu beseitigen. Die einfachste Erklärung hierfür ist wohl die, daß alle Krystalle, auch die gemessenen, an welchen optisch keine Zwillingsbildung mehr nachzuweisen war, Durchdringungen darstellen, vermöge deren die Krystalle sich höherer Symmetrie nähern, und daß hier ein Fall von verborgener Polysymmetrie vorliegt.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : s = (001) : (201) = 68^{\circ} 7'$	—	—
$c : \sigma = (001) : (\bar{2}01)$	—	*68° 40'
$c : o = (001) : (111)$	—	*67 31
$c : \pi = (001) : (\bar{1}11)$	—	*67 48
$c : \tau = (001) : (\bar{1}02)$	32 20	32 29 <sup>1)</sup>
$c : t = (001) : (102)$	32 9	32 8 <sup>2)</sup>
$r : o = (201) : (111)$	54 3	54 10
$s : w = (201) : (11\bar{1})$	54 13	54 24—28'

Spaltbarkeit höchst vollkommen nach  $c\{001\}$ .

Axenebene parallel  $\{010\}$ ; die erste Mittellinie fast senkrecht auf  $c\{001\}$ , ohne daß sich eine Neigung derselben gegen die Normale von  $\{001\}$  im Mikroskop beobachten läßt; Axenwinkel klein,  $\varrho > \nu$ ; Charakter der Doppelbrechung negativ. Beim Erwärmen ändern sich Doppelbrechung und Axenwinkel fast gar nicht merklich; die Modification ist überhaupt beständig bis zum Schmelzpunkte; aus dem Schmelzflusse bildet sich beim Erstarren desselben die gleiche Modification.

#### Trimethylisoamylammoniumhexachloroplatinat



Schmelzp.  $220^{\circ}\text{C}$ . Monoklin prismatisch.

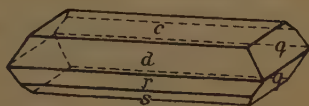
$a : b : c = 0,5837 : 1 : 1,5880$ ;  $\beta = 96^{\circ} 29\frac{1}{2}'$ .

Spec. Gewicht 4,65 Le Bel.

Das von Le Bel dargestellte Salz bildet sich aus heißer und kalter Lösung in Wasser;

bei  $10^{\circ}$ — $12^{\circ}\text{C}$ . bildete sich die Combination von Fig. 45:  $c\{001\}$ ,  $d\{101\}$ ,  $r\{10\bar{1}\}$ ,  $s\{10\bar{3}\}$ ,  $q\{011\}$ .

Fig. 45.



	Berechnet:	Beobachtet:
$d : c = (101) : (001) =$	—	*64° 44'
$r : c = (\bar{1}01) : (001)$	—	*75 38
$q : c = (011) : (001)$	—	*57 38
$d : q = (101) : (011)$	76° 34'	76 30
$r : q = (\bar{1}01) : (011)$	82 22	82 23
$s : c = (\bar{1}03) : (001)$	45 7	45 0

Spaltbarkeit nach  $d\{101\}$  und  $r\{10\bar{1}\}$  vollkommen.

Optische Axenebene parallel  $\{010\}$ ; erste Mittellinie auf  $c\{001\}$  schief.

Diese Modification ist beständig bis zum Schmelzflusse, aus welchem sie sich beim Erstarren ebenfalls abscheidet.

1) Der Winkel schwankt bis  $32^{\circ} 40'$  und 2) bis  $32^{\circ} 25'$ .

**Methyldiäthylnormalpropylammoniumhexachloroplatinat**



Zersetzungspunkt 250° C., wenn längere Zeit auf diese Temperatur erhitzt wird.

Da stereochemische Betrachtungsweise bei dieser Verbindung die Annahme mehrerer zueinander im Verhältnis chemischer Isomerie stehender Körper zuläßt, versuchte ich die Darstellung des Jodids dieser Base auf zweierlei Weise: Aus Methyldiäthylamin und Propyljodid, ferner aus Diäthylpropylamin und Methyljodid erhielt ich vollkommen identische Jodide bezw. Chloroplatinate. Das Diäthylnormalpropylamin hatte ich aus wasserfreiem Diäthylamin und Propyljodid durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 104° C. erhalten. Methyldiäthylamin wurde auf viererlei Art dargestellt, siehe S. 527; demzufolge führten fünf verschiedene Reihenfolgen der Einführung der Alkyle zum gleichen Endproducte.

1. ( $\gamma\gamma$ )-Modification: Monoklin prismatisch, pseudodyakisdodekaëdrisch.

$$a:b:c = 4,1233:4:4,4583; \beta = 90^\circ 45\frac{1}{2}'.$$

Spec. Gewicht 1,784 bei 18° C.

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $q\{10\bar{1}\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $x\{112\}$ ,  $y\{\bar{1}\bar{1}2\}$ . Die Krystalle entstehen sowohl aus heißem Wasser durch Abkühlung als auch durch Verdunstung der wässrigen Lösung bei Zimmertemperatur.

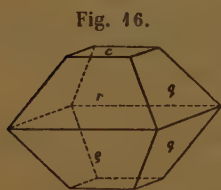


Fig. 16.

Sie besitzen in beiden Fällen das pseudooktaëdrische Aussehen von Fig. 16; bisweilen sind sie etwas nach der  $b$ -Axe verlängert; die vorderen oder hinteren Prismenflächenpaare  $(110)$  und  $(1\bar{1}0)$ , bezw.  $(\bar{1}10)$  und  $(\bar{1}\bar{1}0)$  finden sich nur bei mikroskopischen Kryställchen angedeutet. Sie entsprechen bei kubischer Aufstellung Pseudohexaëderflächen. Die Form  $x\{112\}$

tritt immer nur mit einem Paar diagonal gegenüber liegender Flächen, z. B.  $x\{112\}$  und  $y\{\bar{1}\bar{1}2\}$ , auf, wovon jedoch nur  $x\{112\}$  brauchbare Reflexe gab. Wie mir scheint, beruht diese eigentümliche Flächenverteilung auf einem mimetischen Aufbau der Krystalle bei tieferer Temperatur. Die Krystalle sind ziemlich spröde.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c:r = (001):(101) =$	—	*54° 55'
$c:q = (001):(\bar{1}01)$	—	*52 52
$c:q = (001):(011)$	—	*55 33
$r:q = (\bar{1}01):(011)$	70° 2'	69 53
$d:q = (101):(011)$	69 35	69 33
$d:x = (101):(112)$	36 40	35 50
$c:x = (001):(112)$	44 31½	44 40



Spaltbarkeit vollkommen nach Pseudooktaëderflächen  $d$ ,  $r$  und  $q$ . Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene;  $b$  ist zweite Mittellinie.

2. ( $\gamma$ )-Modification: Regulär, dyakisdodekaëdrisch.

Ich erhielt sie aus heißer hochconcentrierter Lösung in Wasser durch Abkühlung auf ca.  $88^{\circ}$  C. in Oktaëdern, die sich aber nach Entnahme aus der Lösung alsbald umwandelten. Sie bildet sich aus der vorigen Modification ( $\gamma\gamma$ ) durch Erhitzen auf  $78^{\circ}$ — $79^{\circ}$  C.

3. ( $\delta\delta$ )-Modification: Pseudoregulär (-hexakistetraëdrisch).

Entsteht aus heißer wässriger Lösung in labilen Tetraëdern.

Mikrokrystallisation. Die Anwendung derselben erwies sich auch bei dieser Verbindung sehr vorteilhaft für Classification der bei verschiedenen Temperaturen sich bildenden Modificationen.

Auf heißem Objectglas scheiden sich aus siedend heißem Wasser bei schwacher Abkühlung scharfe Pseudotetraëder, -triakis- und -hexakistetraëder von blaßgelber Farbe ab; dieselben nehmen aber schon bei schwacher und noch mehr bei starker Abkühlung eine auffallende chagrinöse Oberfläche an, ihre Ecken buchten sich aus und die Kryställchen gehen über in Formen von Modification ( $\gamma\gamma$ ), die sich nun reichlich abscheidet in den charakteristischen Formen und gestrickten Aggregaten, wie sie bei Regulär ( $\gamma$ ) und Pseudoregulär ( $\gamma\gamma$ ) regelmäßig constatirt werden können, siehe Fig. 2, S. 518. Wie bei makroskopischen Krystallisationen dieses Salzes an der Modification ( $\gamma\gamma$ ) Neigung zur Verlängerung nach der  $b$ -Axe zu beobachten ist, so noch mehr bei mikroskopischen Kryställchen, die manchmal länglich linealisch nach  $b$  gestreckt erscheinen.

**Dimethyldipropylammoniumhexachloroplatinat**



Zersetzungspunkt  $245^{\circ}$  C.; bei  $250^{\circ}$  Zersetzung unter gleichzeitigem Schmelzen.

4. ( $\delta\delta$ )-Modification: Tetragonal, skalenoëdrisch.

$$a : c = 1 : 1,0470.$$

Spec. Gewicht 4,745 Le Bel.

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $\omega\{1\bar{1}1\}$ ,  $d\{101\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $a\{100\}$ . Die Ausbildung sämtlicher Krystalle, die aus heißer verdünnter Salzsäure gewonnen werden, ist immer monoklin domatisch, da von den primären Pyramidenflächen zweiter Stellung nur  $d(101)$  und  $d(10\bar{1})$  auftreten, ebenso häufig bei den Prismen nur  $m(110)$  und  $m(1\bar{1}0)$ ; die parallelen Gegenflächen zu  $(101)$  und  $(10\bar{1})$  habe ich überhaupt nie auch nur angedeutet gefunden, während die parallelen Prismenflächen manchmal in sehr schmaler Ausbildung erscheinen. Die zwei Winkel  $(001):(111)$  und  $(001):(1\bar{1}1)$  schwanken auch an den besten Krystallen öfters bis zu  $43'$ .

Ausbildung und Winkeldifferenzen deuten darauf hin, daß den Krystallen bei niedrigerer Temperatur ein niedrigerer Symmetriegrad als der tetragonale zukommt. Die Ätzfiguren auf  $c\{001\}$ , durch Kochen in Wasser erhalten, sind längliche, an den Kanten gerundete Rechtecke, die mit ihrer längeren Seite den Kanten  $[001:111]$  parallel liegen.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : o = (001) : (111) =$	—	$*55^{\circ}58'$
$o : o' = (111) : (1\bar{1}1)$	$71^{\circ}44\frac{1}{2}'$	$71 \ 45$
$a : o = (100) : (111)$	$54 \ 7\frac{1}{2}$	$54 \ 5 \pm 10'$
$c : d = (001) : (101)$	$46 \ 19$	$46 \ 21$

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Pseudooktaëder  $o\{111\}$ . Optisch vollkommen einaxig, Charakter der Doppelbrechung positiv.

2. ( $\delta$ )-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

Sie bildet sich aus der ersten Modification beim Erhitzen auf  $224^{\circ}$  C. und geht beim Abkühlen wieder in dieselbe über.

Dimethyldipropylammoniumhexachlorostannat



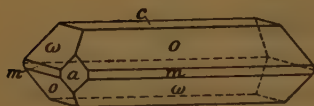
4. ( $\delta\delta$ )-Modification: Tetragonal, skalenödrisch.

$$a : c = 1 : 1,0542.$$

Spec. Gewicht 4,515 Ries.

Erhalten durch Abkühlung heißer salzsaurer Lösungen. Die Krystalle sind entweder ebenmäßig ausgebildete oktaëderähnliche Pyramiden mit  $c\{001\}$  als Abstumpfung und besitzen die Formen:  $o\{111\}$ ,  $\omega\{1\bar{1}1\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $a\{100\}$ , oder es sind Krystalle von rhombischem Habitus (Fig. 47), wobei  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$  und  $m\{1\bar{1}0\}$  immer ohne parallele Gegenflächen auftreten. Wie beim Chloroplatinat existieren auch hier starke Winkeldifferenzen, besonders in der Zone  $[001:111]$ , wo die Differenz  $15'$  beträgt.

Fig. 47.



	Berechnet:	Beobachtet:
$c : o = (001) : (111) =$	—	$*56^{\circ} \ 9'$
$o : \omega = (111) : (1\bar{1}1)$	$71^{\circ}55\frac{1}{2}'$	$71 \ 53$

Spaltbarkeit vollkommen, nach dem Pseudooktaëder  $o\{111\}$ . Optisch einaxig. Das Kreuz öffnet sich zwar beim Drehen, aber nur schwach.  $2E = 2^{\circ}$  ca.; Charakter der Doppelbrechung positiv.

2. ( $\delta$ )-Modification: Regulär, wahrscheinlich hexakistetraëdrisch.

Sie entsteht aus der vorigen durch Erhitzen auf  $175^{\circ}$  C.; beim Abkühlen auf  $152^{\circ}$  C. erscheint wieder die erste Modification, aber meist unter

Zerfall in zahlreiche Lamellen. Dieselben bilden auf  $c\{001\}$  zwei einander rechtwinkelig kreuzende Systeme und ihre Spuren liegen parallel zu  $[001:111]$  bzw.  $[001:\bar{1}\bar{1}1]$ . Wurde nicht ganz bis  $175^{\circ}\text{C.}$ , sondern auf eine etwas niedrigere Temperatur erhitzt, so blieb beim Abkühlen die Lamellenbildung aus.

**Triäthylnormalpropylammoniumhexachloroplatinat**

$\text{PtCl}_6(\text{N.C}_2\text{H}_5.\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_3\text{H}_7)_2$ . Zersetzungspunkt  $235^{\circ}\text{C}$  ca. 1).

1. ( $\delta\delta$ )-Modification: Monoklin prismatisch, zum Teil pseudosymmetrisch.

$$a:b:c = 0,9774:1:0,9450; \quad \beta = 91^{\circ}21'.$$

Spec. Gewicht 1,710 Le Bel und Ries.

Beobachtete Formen:  $o\{111\}$ ,  $\omega\{1\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ . An den oktaederähnlichen, aus heißem Wasser durch langsame Abkühlung gewonnenen Krystallen sind  $o$  und  $\omega$  die vorherrschenden Formen, während  $c$  und  $a$  nur ganz untergeordnet auftreten. Alle Krystalle sind Zwillinge nach  $\{110\}$ ; diese Zwillingsbildung wiederholt sich öfters nach dieser Fläche unter Einschaltung von dünneren oder breiteren Lamellen. Die Flächen sind anfänglich, wenn die Krystalle der warmen Lösung entnommen werden, glatt, und spiegeln einheitlich, werden aber bei gewöhnlicher Temperatur uneben und höckerig, was auf einen allmählichen Übergang in mimetische Gebilde zurückzuführen sein dürfte.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c:\omega = (001):(\bar{1}\bar{1}1) =$	—	*54° 8'
$c:o = (001):(111)$	—	*52 53
$o:o = (111):(\bar{1}\bar{1}1)$	—	*67 45
$o:\omega = (111):(1\bar{1}\bar{1})$	72° 59'	72 54
$o:a' = (111):(\bar{1}\bar{1}1)$	70 11½	70 14
$a:o = (100):(111)$	54 15	54 15
$a:\omega = (100):(1\bar{1}\bar{1})$	55 33 40"	55 32

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach den Pseudooktaederflächen  $o$  und  $\omega$ . Da auf Pyramidenflächen die optischen Axen sichtbar sind, liegt die Ebene derselben senkrecht zur Symmetrieebene.

Beim Erhitzen auf  $104^{\circ}\text{C.}$  werden die Krystalle regulär und optisch isotrop, ohne daß im Verlauf des Erwärmens eine Bildung von Lamellen auftritt. Die Doppelbrechung nimmt gegen das letzte Stadium der Erhitzung rasch ab, zwischen  $80^{\circ}$  und  $85^{\circ}\text{C.}$  wird sie sehr schwach, steigt dann wieder rasch an, um bei  $104^{\circ}\text{C.}$  Null zu werden. Beim Abkühlen zerfallen

1) Am besten verwendet man etwas dickere durchsichtige Splitterchen und beobachtet, nachdem man die Temperatur sehr lange (etwa 10') auf  $235^{\circ}$  ca. erhalten hat, den infolge Zersetzung eintretenden Beginn der Schwärzung und Undurchsichtigkeit.

Blättchen nach  $\{111\}$  vollständig in feine Zwillingslamellen, die einander unter  $60^\circ$  schneiden und Flächen des Pseudorhombendodekaëders parallel sind. Sowohl die lamellierten Krystalle als diejenigen ohne mikroskopisch nachweisbaren Lamellen haben das gleiche spezifische Gewicht und gleiche Doppelbrechung. Es ist also möglich, daß bei dieser Modification Polysymmetrie vorliegt.

Übrigens habe ich auch öfters an Krystallen, die durch Abkühlung aus heißer Lösung sich gebildet hatten, auf  $c\{001\}$  ein feines Streifensystem beobachtet, das den beiden Diagonalen des Basisquadrates parallel lief, ohne daß Lamellen nach  $\{101\}$  bzw.  $\{\bar{1}01\}$  und  $\{011\}$  beobachtet werden konnten. Es waren offenbar nur noch die Spuren der ehemaligen Lamellen vorhanden, während letztere verschwunden waren. Als Combinationsstreifung konnten sie nicht gedeutet werden.

## 2. ( $\delta$ )-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

Infolge Unterkühlung einige Male aus heißer Lösung erhalten. Die Kryställchen wandeln sich beim Herausnehmen aus der heißen Lösung sofort um und werden trübe und hellgelb.

Mikrokrystallisation liefert auf heißem Objectglas und bei Anwendung sehr heißer Lösung reguläre Oktaëder, die sich rasch umwandeln und doppelbrechend werden. Der Hauptsache nach aber entstehen nebeneinander doppelbrechende Pseudotetraëder bzw. Triakistetraëder und Pseudooktaëder, erstere mehr am Rande, letztere mehr in der Mitte der Lösung. Beide gehören derselben, nämlich der ersten Modification an, da sich beide bei  $104^\circ$  C. in die reguläre Modification umwandeln.

### Triäthylnormalpropylammoniumhexachlorostannat



## 1. ( $\delta\delta$ )-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakistetraëdrisch).

Spec. Gewicht 1,480 bei  $17^\circ$  C.

Aus heißer verdünnter Salzsäure scheiden sich beim Abkühlen wasserklare Pseudooktaëder ab, die aus Lamellen und Sektoren nach Pseudorhombendodekaëderflächen bestehen und keine parallelen Gegenflächen, sondern teilweise Scheinflächen besitzen, deren Elemente daher nicht eruierbar sind. Die Winkel sind ganz ähnlich wie beim Chloroplatinat.

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Pseudooktaëder.

## 2. ( $\delta$ )-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

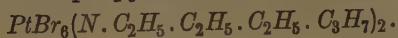
Stabil über  $131^\circ$  C.

Umwandlungerscheinungen. Die erste Modification wandelt sich beim Erhitzen auf  $134^\circ$ — $132^\circ$  C. in die zweite reguläre um; bei weiterem Erhitzen bleibt die Isotropie bestehen; im Verlaufe des Erhitzens treten vor-



übergehend bei ca. 90° C. zahlreiche neue Lamellen auf, die mit den schon vorhandenen Winkel von 60° bilden. Beim Abkühlen zerfällt der Krystall in ein feinfaseriges Aggregat von Lamellen.

**Triäthylnormalpropylammoniumhexabromoplatinat**



4. ( $\delta\delta$ )-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakistetraëdrisch).

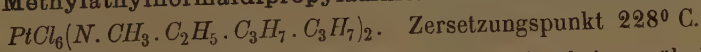
Aus heißer Lösung in Wasser durch Abkühlung Pseudooktaëder mit {400} und {004}, wie beim Chloroplatinat. Die Lamellen ebenfalls nach Pseudorhombendodekaëderflächen auftretend; bei mikroskopischen Krystallisationen bilden sich Pseudotetraëder, wie bei den übrigen Isomorphen.

Vollkommene Spaltbarkeit nach dem Pseudooktaëder.

2. ( $\delta$ )-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

Sie entsteht aus der ersten durch Erhitzung auf 134° C.; Rückumwandlung bei 130° C.

**Methyläthylnormaldipropylammoniumhexachloroplatinat**



1. ( $\gamma\gamma$ )-Modification: Pseudodyakisdodekaëdrisch; bei gewöhnlicher Temperatur labil in mikroskopischen Formen.

2. ( $\delta\delta$ )-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakistetraëdrisch).

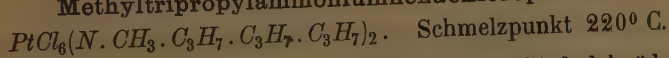
Spec. Gewicht 1,712 Le Bel.

Sowohl bei hohen als gewöhnlichen Temperaturen scheiden sich aus wässriger Lösung pseudosymmetrische, von Lamellen nach dem Pseudorhombendodekaëder durchsetzte Pseudooktaëder ab; bei Mikrokrystallisationen aber Pseudotetraëder, die schließlich zu Pseudooktaëdern auswachsen. Spaltbarkeit vollkommen nach dem Pseudooktaëder.

3. ( $\delta$ )-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

Bildet sich aus der vorigen durch Erhitzen auf 108° C.; die Isotropie bleibt bei weiterem Erhitzen bis zum Schmelzpunkte bestehen; beim Abkühlen tritt bei 98° C. infolge Unterkühlung wieder die doppeltbrechende erste Modification auf.

**Methyltripropylammoniumhexachloroplatinat**



1. ( $\gamma\gamma$ )-Modification: Pseudosymmetrisch (-dyakisdodekaëdrisch).

Spec. Gewicht 1,647 bei 17° C.<sup>1)</sup>

Aus warmem Wasser von 60° C. abwärts entstehend; desgleichen aus

1) Bei drei Bestimmungen wurde 1,646 als Minimum gefunden, während bei der zweiten Modification 1,642 als Maximum bestimmt wurde.

Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Diese Modification besitzt vorwiegend oktaëdrischen Habitus, wenn sie aus warmem Wasser krystallisiert wurde; untergeordnet ist noch das Pseudohexaëder ausgebildet. Gleichgewicht beider Formen ist bei dieser Krystallisation selten. Durch freiwillige Verdunstung erhielt ich öfters große Krystalle von hexaëdrischem Habitus mit breit ausgebildetem Pseudopentagondodekaëder {201} und sehr kleinem Pseudooktaëder.

Die Krystalle sind theils undurchsichtig, theils löschen sie nicht aus, oder geben undulöse Auslöschung; dies rührt von der oft wiederholten, nach mehreren Flächen des Pseudorhombendodekaëders gehenden Zwillingsbildung her; die Spuren der Lamellen stehen auf den Pseudooktaëderkanten senkrecht. Zwei mimetische Oktaëder befinden sich öfters nochmals in Zwillingsstellung nach einer Fläche von {101}.

Da infolge der vielfachen gegenseitigen Durchdringung der nach den verschiedensten Richtungen orientierten Lamellen einzelne Partien oder ganze Krystalle undurchsichtig werden, könnte man durch die große Annäherung der Winkel an die entsprechenden eines regulären Krystalls leicht veranlaßt werden, die Modification für regulär zu betrachten. Doch beweist schon der Mangel des Parallelismus der Gegenflächen, ferner das regelmäßige Auftreten je eines schwächeren und helleren Reflexes auf allen Flächen, daß hier nur Scheinflächen und versteckte Zwillingsbildung vorliegen.

Im folgenden seien einige Winkel dieser Modification angegeben.

Beobachtet:

$$\begin{array}{lcl}
 a : c = (100) : (001) & = & 90^{\circ} 2' \\
 a : c = (\bar{1}00) : (001) & = & 90 \quad 4 \\
 a : b = (100) : (010) & = & \begin{array}{l} 89 \ 43 \\ 89 \ 58 \end{array} \\
 a : b = (100) : (0\bar{1}0) & = & \begin{array}{l} 90 \ 41 \\ 90 \quad 4 \end{array} \\
 b : c = (0\bar{1}0) : (001) & = & \begin{array}{l} 90 \ 55 \\ 90 \ 24 \end{array} \\
 b : c = (010) : (001) & = & \begin{array}{l} 88 \ 39 \\ 88 \ 54 \end{array}
 \end{array}$$

Die gemessenen Winkel der Oktaëderkanten schwanken zwischen  $70^{\circ} 7'$  und  $70^{\circ} 46'$ , sodaß diese mimetischen Gebilde sehr oktaëderähnlich sind, besonders da einige derselben innerhalb der Fehlergrenze mit den regulären übereinstimmen.

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Pseudooktaëder.

2. ( $\gamma$ )-Modification: Regulär, dyakisdodekaëdrisch.

Spec. Gewicht 4,642.

Sie wurde von mir regelmäßig aus Wasser von Siedetemperatur bis 60° C. erhalten. Der warmen Lösung entnommen bleibt sie auch bei gewöhnlicher Temperatur stabil, wohl infolge von Unterkühlung.

Der Habitus der Krystalle ist entweder vorwiegend oktaëdrisch oder rhombendodekaëdrisch. An den oktaëdrischen Individuen ist {111} entweder ausschließlich oder neben untergeordnetem {100} vorhanden. Öfters tritt noch, besonders bei Bildung aus heißer Lösung infolge langsamer Abkühlung {201} hinzu.

Bei Mikrokrystallisationen, wenn nämlich ein Tropfen der heißen wässerigen Lösung auf dem Objectglas sich abkühlt, entstehen neben zahlreichen Individuen der vorigen Combination auch viele Kryställchen mit rhombendodekaëdrischem Habitus. Die Kryställchen sind meist prismatisch nach {110} verlängert und zu Drillingen nach {011} vereinigt. Untergeordnet ist  $o$  {111}, auch {201} an ihnen ausgebildet (Fig. 18). Besonders

Fig. 18.



Fig. 19.

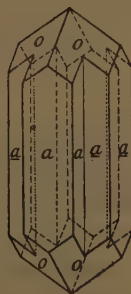
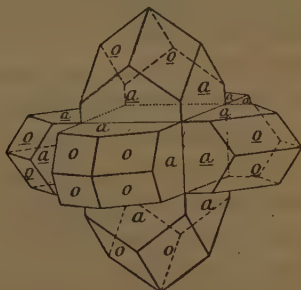


Fig. 20.



gern tritt die in Fig. 19 abgebildete Verzwillingung nach {110} auf. Drei derartige Zwillinge durchdringen sich oft nach der in Fig. 20 abgebildeten Art; durch Ausfüllung der Zwischenräume entsteht dann schließlich ein Oktaëder. Einmal beobachtete ich auch Oktaëderzwillinge dieser Modification nach dem Spinellgesetz.

3. ( $\delta\delta$ )-Modification: Pseudoregulär (-hexakistetraëdrisch).

Spec. Gewicht 4,635.

Sie erscheint bei Mikrokrystallisation neben der vorigen Modification. Es sind lebhaft doppeltbrechende Kryställchen von tetraëdrischem oder oktaëdrischem Habitus. Sie krystallisiert aus heißem Wasser von ca. 60° bis 70° C. in kleinen sandartigen Aggregaten und ist nur schwer zu erhalten, im Gegensatz zur zweiten und ersten Modification, deren Entstehungsbedingungen offenbar bei diesen Temperaturen günstigere sind.

Die Pseudooktaëder dieser Modification sind oft verzwilligt nach einer Pseudorhombendodekaëderfläche; auch Drillinge des gleichen Gesetzes sind nicht selten.

Spaltbarkeit sehr wahrscheinlich nach dem Pseudooktaëder; denn beim Drücken des Deckglases springen die Ecken der Tetraëder leicht nach der negativen Tetraëderfläche ab. Optisch zweiaxig; Axenwinkel sehr klein.

#### 4. ( $\delta$ )-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

Sie entsteht beim Erwärmen der dritten Modification auf  $112^{\circ}$ — $115^{\circ}$  C.; die Isotropie bleibt bis zum Schmelzpunkte.

#### 5. ( $\epsilon$ )-Modification: Regulär, hexakisoktaëdrisch.

Beim Erhitzen der ersten Modification auf  $197^{\circ}$  C. sich bildend.

Umwandlungserscheinungen. Die dyakisdodekaëdrische und hexakistetraëdrische Modification bleiben beim Erhitzen isotrop bis zum Schmelzpunkte.

Die dritte, pseudotetraëdrische Modification wandelt sich bei  $112^{\circ}$  C. in eine einfachbrechende, jedenfalls tetraëdrische um. Es ist zu vermuten, daß diese drei Modificationen bei  $197^{\circ}$  C. in eine neue reguläre Modification übergehen; doch läßt sich dies wegen der vorher schon bestehenden optischen Isotropie und dergleichen Spaltbarkeit nicht beweisen, höchstens auf dilatometrischem Wege.

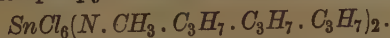
Beim Abkühlen von hoch erhitzten Kryställchen dieser drei (zweite, dritte, vierte) Modificationen tritt bei  $106^{\circ}$ — $108^{\circ}$  C. eine doppeltbrechende Modification auf, jedenfalls die pseudohexakistetraëdrische, welche wie es scheint infolge Unterkühlung bis zu gewöhnlicher Temperatur bestehen bleibt. Beim Erhitzen geht sie bei  $115^{\circ}$  C. wieder in die vierte reguläre über.

Die erste pseudodyakisdodekaëdrische Modification wandelt sich mit Überspringung der zweiten regulär dyakisdodekaëdrischen bei  $121^{\circ}$  direct in die vierte reguläre ( $\delta$ ) um; bisweilen wird auch diese übersprungen und es erscheint erst bei  $197^{\circ}$  C., aber bei dieser Temperatur constant, optische Isotropie. Die große Überhitzungs- und Unterkühlungsfähigkeit erschwert bei dieser Verbindung die Untersuchung in hohem Maße und macht anfänglich das Bild zu einem sehr verworrenen.

Beim Abkühlen auf tiefe Temperaturen konnte ich bei der ersten Modification keine weitere Umwandlung bemerken<sup>1)</sup>, die zweite dyakisdodekaëdrische dagegen zerfällt in Lamellen, deren Spuren senkrecht zu den Oktaëderkanten verlaufen, und welche jedenfalls der ersten Modification angehören.

<sup>1)</sup> Es beruht dieses Verhalten jedenfalls darauf, daß zwischen ( $\gamma\gamma$ ) und ( $\beta$ ) bzw. ( $\beta\beta$ ) keine enantiotropen Beziehungen bestehen.



**Methyltripropylammoniumhexachlorostannat****1. ( $\gamma\gamma$ )-Modification: Pseudosymmetrisch (-dyakisdodekaëdrisch).**

Spec. Gewicht 1,434 bei 17° C.

Beim Erhitzen und nachfolgenden Abkühlen beobachtete ich auf {111} das Einschießen zahlreicher doppeltbrechender Lamellen vom Krystallrande her. Ihre Spuren gehen parallel und senkrecht zu den Oktaëderkanten. Sie sind meist unbeständig und verschwinden bei weiterem Abkühlen, so daß der Krystall wieder vollkommen homogen, aber doppeltbrechend geworden ist.

**2. ( $\gamma$ )-Modification: Regulär, dyakisdodekaëdrisch.**

Spec. Gewicht 1,430 bei 17° C.

Aus heißer salzsaurer Lösung in klaren Kryställchen; meist nur {111}, bisweilen auch {201} klein ausgebildet. Optisch vollkommen isotrop.

Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

**4.1) ( $\delta$ )-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.**

Beim Erhitzen der ersten Modification ( $\gamma\gamma$ ) auf 112° C. verschwindet die Doppelbrechung wieder und es erscheint analog wie beim Chloroplatinat die hexakistetraëdrische Modification.

**Methyltripropylammoniumhexabromoplatinat****1. Modification: Monoklin prismatisch.**

$$a:b:c = 0,9864:1:0,9971; \beta = 95^\circ 51'.$$

Spec. Gewicht 2,098 bei 17° C.

Beobachtete Formen:  $o\{111\}$ ,  $\omega\{\bar{1}11\}$ ,  $c\{100\}$ ,  $a\{100\}$ . Aus heißer wässriger Lösung bildet sich diese Modification in Pseudooktaëdern oder Pseudokubooktaëdern von regelmäßiger oder verzerrter Form.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c:o = (001):(111) =$	—	*52° 4'
$c:a = (001):(\bar{1}11) =$	—	*57 35
$\omega:\omega = (\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) =$	—	*72 43
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	67° 13'	67 11
$\sigma:\omega = (111):(\bar{1}11) =$	71 17	71 14
$a:\omega = (\bar{1}00):(\bar{1}11) =$	57 6	57 5
$\omega:o = (100):(111) =$	51 37	51 40

Die Spaltbarkeit geht ziemlich vollkommen nach Pseudooktaëderflächen; ob nach  $o\{111\}$  oder  $\omega\{\bar{1}11\}$  oder beiden, konnte infolge der Kleinheit der Kryställchen nicht mit Sicherheit entschieden werden.

4) Numeriert nach der correspondierenden Modification des Chloroplatinats.

Beim Erhitzen auf  $90^{\circ}$  C. tritt eine starke Änderung der Doppelbrechung discontinuierlich auf; bei  $130^{\circ}$  C. werden die Krystalle optisch isotrop und beim Abkühlen auf  $124^{\circ}$  C. erfolgt Rückumwandlung in eine doppeltbrechende Modification.

2. ( $\delta$ )-Modification: Regulär, hexakistetredrisch. Stabil von  $130^{\circ}$  C. aufwärts.

Weitere Modificationen dürften sich noch bei anhaltenden Krystallisationsversuchen ergeben.

**Diäthylpropylammoniumhexachloroplatinat**



Schmelzpunkt  $220^{\circ}$  C. (unter schwacher Zersetzung).

1. ( $\gamma\gamma$ )-Modification: Monoklin prismatisch, pseudodyakisdodekaëdrisch.  
 $a:b:c = 0,9883:1:0,9574$ ;  $\beta = 91^{\circ}51'$ .

Spec. Gewicht 4,677 bei  $16^{\circ}$  C. Le Bel und Ries.

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $\omega\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $r\{101\}$ . Aus heißem Wasser durch langsame Abkühlung oder aus Wasser von gewöhnlicher Temperatur entstehen die gleichen Formen, nämlich entweder nur Pseudooktaëder oder seltener auch Pseudokubooktaëder, wobei die oktaëdrische Form aber immer vorherrscht; hier und da ist auch  $r\{101\}$  ausgebildet, während  $\rho\{\bar{1}01\}$  von mir nie beobachtet werden konnte.

Verschiedene Anzeichen, wie z. B. das regelmäßige Vorhandensein zweier Reflexe auf den Pseudooktaëder- und -hexaëderflächen, die Undurchsichtigkeit mancher Krystallpartien im gewöhnlichen Lichte, die schlechte Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Winkelwerte trotz guter Spiegelung der Flächen deuten auf eine verborgene mimetische Structur dieser Modification, welche bei tieferen Temperaturen jedenfalls deutlicher zum Vorschein kommen würde.

	Berechnet:	Beobachtet:
$o:o = (001):(111) =$	—	* $52^{\circ}56'$
$o:\omega = (001):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	—	* $54^{\circ}39'$
$\omega:\omega = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	—	* $69^{\circ}58'$
$o:o = (111):(1\bar{1}\bar{1}) =$	$68^{\circ}14'$	68 3
$c:a = (001):(100) =$	88 9	88 19
$a:o = (100):(111) =$	$54^{\circ}42'$	54 6
$a:\omega = (\bar{1}00):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	56 0	55 42
$c:r = (001):(101) =$	$43^{\circ}46\frac{1}{2}'$	43 49

Spaltbarkeit vollkommen nach  $o\{111\}$  und  $\omega\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ . Optisch zwei-axig; auf  $c\{001\}$  steht die eine der optischen Axen schief.

2. ( $\gamma$ )-Modification: Regulär, dyakisdodekaëdrisch.

Sie entsteht beim Erhitzen der 1. ( $\gamma\gamma$ )-Modification auf  $101^{\circ}$  C. und wandelt sich beim Abkühlen wieder in dieselbe um.

3. ( $\delta\delta$ )-Modification: Pseudohexakistetraëdrisch.

Sie bildet sich aus heißer, concentrirter Lösung in Wasser in Pseudo-tetraëdern, -triakistetraëdern und -hexakistetraëdern, wandelt sich aber durch Substanzzuwachs bei weiterem Abkühlen rasch in die Formen der 1. ( $\gamma\gamma$ )-Modification um.

Mikrokrystallisation. Aus heißem Wasser die vorige dritte Modification. Bei geringem Abkühlen bildet sich aber die pseudodyakisdodekaëdrische Modification in den Formen von Figg. 2 und 18, die gegen die Mitte des Tropfens in Pseudooktaëdern sich ausbilden, welche regelmäßig auch makroskopisch erhalten werden. Die Anwendung der Methode der Mikrokrystallisation erwies sich hier als außerordentlich zweckmäßig für die Erkennung des Symmetriegrades und der Zugehörigkeit zu den Pseudo-regulären ( $\gamma\gamma$ ) und ( $\delta\delta$ ).

**Triäthylnormalbutylammoniumhexachloroplatinat**

$PtCl_6(N.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5.C_4H_9)_2$ . Schmelzpunkt  $220^{\circ}$  C.

Das Jodid der Base erhielt ich durch ungefähr dreistündiges Erhitzen von wasserfreiem Triäthylamin mit der berechneten Menge normalen Butyljodides auf  $131^{\circ}$  C. im zugeschmolzenen Glasrohre.

1. ( $\beta$ )-Modification: Regulär, tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch.

Spec. Gewicht 1,629 bei  $15^{\circ}$  C.

Aus wässriger Lösung durch Verdunstung über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur in Oktaëdern, bisweilen auch Kubooktaëdern bei  $11^{\circ}$  C.; aus nicht zu heißer wässriger Lösung scheiden sich gestrickte Aggregate von kleinen Kryställchen dieser Modification ab, die bei mikroskopischer Ausbildung aus Tetraëdern und Tetraëderzwillingen oder sechsstrahligen Sternen, auch Oktaëdern bestehen, makroskopische Aggregate bestehen immer aus Oktaëdern.

Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

2. ( $\gamma$ )-Modification: Regulär, dyakisdodekaëdrisch.

Spec. Gewicht 1,647 bei  $17^{\circ}$  C.

Aus sehr heißer wässriger Lösung durch Abkühlung in großen Oktaëdern, die auch bei Zimmertemperatur metastabil sind. Ein Tropfen der wässrigen Lösung scheidet beim Erhitzen des Objectglases über der freien Flamme diese Modification in den gestrickten rechtwinkelligen Formen, vier- und dreiblättrigen Gebilden ab, wie sie der Modification Regulär ( $\gamma$ ) eigen-

tümlich sind, s. Fig. 2 (S. 548) und Fig. 18 (S. 553), worauf bei sinkender Temperatur die Tetraëder usw. von Regulär ( $\beta$ ) folgen, s. Fig. 3 (S. 548). Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

**Triäthylnormalbutylammoniumhexabromoplatinat**



1. ( $\beta$ )-Modification: Regulär, tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch.

Spec. Gewicht 2,100 bei 17° C.

Erhalten aus Wasser durch freiwillige Verdunstung bei 44° C., einzelne Partien besaßen anomale Doppelbrechung. Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

2. ( $\gamma$ )-Modification: Regulär, dyakisdodekaëdrisch.

Sie konnte, da ihre Stabilitätsgrenzen höher liegen als beim Chloroplatinat, nicht mehr im schwedischen Topfe durch Abkühlung erhalten werden, aber durch Verdunstung eines Tropfens auf einem Objectglase über freier Flamme.

3. Modification. Zwischen ca. 60° und 80° C. bildet sich noch eine doppeltbrechende Modification von prismatischem Habitus, die trotz vieler Bemühungen nicht in meßbaren Krystallen erhalten werden konnte. Das spec. Gewicht der correspondierenden Modification des Bromostannates bestimmte ich zu ca. 1,850 bei 17° C.; auch hier konnten keine meßbaren Krystalle erzielt werden.

**Triäthylnormalbutylammoniumhexachlorostannat**



1. ( $\beta\beta$ )-Modification: Pseudosymmetrisch (-tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch).

Fig. 24.



Spec. Gewicht 1,428 bei 14° C.

Durch Abkühlung einer salzsauren Lösung dieses Salzes von 20° C. auf 14° erhielt ich doppeltbrechende Sechslinge von der Ausbildung der Hausmannitkrystalle; jedes Sechslingsindividuum ist seinerseits wieder ein Vierling nach {110} bzw. einer Pseudorhombendodekaëderfläche, s. Fig. 24; die Verzwilligung der 24 Sektoren geht also durchwegs nach Pseudorhombendodekaëderflächen.

$$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 88^\circ 30' \text{ ca.}$$

$$o : \underline{o} = (111) : (1\bar{1}\bar{1}) \quad 80^\circ \text{ ca.}$$

Ein solches zierliches Gebilde von Fig. 24 »heilt« in eine concentrierte Lösung des Salzes gebracht, bei freiwilliger Verdunstung derselben allmählich zu einem Pseudooktaëder aus, das nach dessen Flächen spaltet.

Beim Erhitzen auf 54° C. regulär, beim Abkühlen auf 16° C. wieder doppeltbrechend.



2. ( $\beta$ )-Modification: Regulär, tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch.

Spec. Gewicht 1,400 bei 16° C.

Sie wurde von mir durch Abkühlung einer salzsauren Lösung von ca. 60°—70° C. auf gewöhnliche Temperatur in großen, vollkommen nach {111} spaltenden Oktaëdern erhalten.

3. ( $\gamma$ )-Modification: Regulär, dyakisdodekaëdrisch.

Spec. Gewicht 1,416 bei 16° C.

Ich erhielt sie durch Abkühlung salzsaurer gesättigter Lösungen von ca. 90° C. abwärts in gestrickten Aggregaten von Oktaëdern in geringer bis mittlerer Größe. Sie bleibt auch bei gewöhnlicher Temperatur metastabil.

Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

## Triäthylisobutylammoniumhexachloroplatinat

 $PtCl_6(N.C_2H_5.C_2H_5.C_2H_5.iC_4H_9)_2$ . Schmelzp. 215° C.
1. ( $\beta\beta$ )-Modification: Pseudotetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch.

Sie konnte nur mikroskopisch beim Eindunsten eines Tropfens der wässerigen Lösung auf dem Objectglas beobachtet werden und war makroskopisch trotz vieler Bemühungen nicht zu erlangen; ebenso nicht die

2. ( $\beta$ )-Modification: Regulär, tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch.

Spec. Gewicht 1,628 bei 18° C.

Kryställchen aus heißer wässriger Lösung. Spaltbarkeit nicht beobachtbar wegen zu geringer Größe der Kryställchen.

## 3. Modification: Monoklin prismatisch, pseudoregulär.

$$a:b:c = 1,6025:1:2,2428; \beta = 90^\circ 34'$$

Spec. Gewicht 1,602 Le Bel und Ries.

Beobachtete Formen:  $r\{101\}$ ,  $q\{\bar{1}01\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $s\{102\}$ ,  $\sigma\{\bar{1}02\}$ . Die Krystalle des in Wasser leicht löslichen Salzes sind teils langprismatisch pseudo-hexagonal nach der  $c$ - oder  $b$ -Axe, oder es sind beide Axen im Gleichgewicht, s. Figg. 22 und 23. Die Flächen  $r\{101\}$ ,  $q\{\bar{1}01\}$  und  $m\{110\}$  bilden ein Pseudooktaëder, dessen Winkel zum Teil sehr nahe mit denen der regulären »Combination Oktaëder mit Hexaëder« übereinstimmen.

Die Flächen sind mit Ausnahme von  $m\{110\}$  immer etwas geknickt, was die Genauigkeit der Messungen bis zu einem gewissen Grade beeinträchtigt. Diese Modification wurde durch Verdunstung der wässerigen Lösung bei Zimmertemperatur erhalten.

Fig. 22.

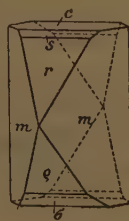
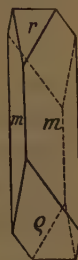


Fig. 23.



	Berechnet:	Beobachtet:
$c : r = (001) : (101) =$	—	*53° 45'
$c : \varrho = (001) : (\bar{1}01)$	—	*54 26
$m : \varrho = (\bar{1}10) : (\bar{1}01)$	—	*64 40
$m : r = (110) : (101)$	64° 33'	64 32
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	63 56	64 5
$c : \sigma = (001) : (\bar{1}02)$	34 47	35 2
$c : s = (001) : (102)$	34 27½	34 33

Nach  $r\{101\}$  und  $\varrho\{\bar{1}01\}$  geht eine deutliche Spaltbarkeit. Die optische Orientierung konnte nicht ermittelt werden, da die Krystalle eine teilweise Umwandlung erlitten hatten und undurchsichtig geworden waren.

Mikrokrystallisation. Aus einem Tropfen der heißen wässrigen Lösung scheiden sich am Rande schwach doppeltbrechende Aggregate von pseudohexagonalem und pseudooktaëdrischem Habitus ab, ohne das es möglich ist, die Zugehörigkeit zu bestimmen. In der heißeren Mitte des Tropfens bilden sich gestrickte Aggregate von Regulär ( $\beta$ ), die bei sinkender Temperatur wieder aufgezehrt werden; auf ihren Resten siedeln sich doppeltbrechende, wirtelförmig angeordnete Stäbchen an; senkrecht auf dieselben wachsen doppeltbrechende kurzprismatische Krystalle von hexagonalem Umriss, die auch bei gewöhnlicher Temperatur sich zahlreicher bilden. Beiderlei Ausbildungsformen dürften wohl der im Vorausgehenden beschriebenen dritten monoklinen Modification angehören; doch läßt es sich nicht mit Sicherheit entscheiden. Beim vollständigen Eintrocknen des Tropfens bei 17° C. scheiden sich viele Drillinge und Vierlinge von Regulär ( $\beta$ ) im metastabilen Zustande ab, daneben auch tetraëdrische Formen derselben Modification.

#### Triäthylisobutylammoniumhexachlorostannat



1. ( $\beta$ )-Modification: Regulär, tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch.

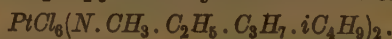
Spec. Gewicht 1,423 bei 15° C.

Ich erhielt dieselbe aus wässriger, schwach salzsaurer Lösung durch freiwillige Verdunstung bei Zimmertemperatur. Es sind Oktaëder mit untergeordnetem Pentagondodekaëder  $\{201\}$ .

Spaltbarkeit vollkommen nach  $\{111\}$ .

Weitere Krystallisationsversuche konnte ich wegen Substanzmangel nicht anstellen.

#### Methyläthylnormalpropylisobutylammoniumhexachloroplatinat



Schmelzpunkt 212°—213° C. (bei sehr vorsichtigem langsamem Erhitzen).

Die Alkyle wurden nach der im Namen angegebenen Reihenfolge von mir in das Ammonium eingeführt. Das so gewonnene Chloroplatinat er-

wies sich als identisch mit dem von Herrn Le Bel übersandten Präparat, dessen Darstellung nicht angegeben war.

1. ( $\beta\beta$ )-Modification: Pseudosymmetrisch (-tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch).

Spec. Gewicht 4,635 Le Bel, 4,637 Ries.

Erhalten durch Verdunstung der wässerigen Lösung über Schwefelsäure bei  $41^{\circ}\text{C}$ . Es sind mimetische Pseudooktaëder, deren Kantenwinkel zwischen  $70^{\circ}43'$  und  $70^{\circ}49'$  liegen. Diese Modification ist jedenfalls identisch mit derjenigen, von welcher Herr J. A. Le Bel<sup>1)</sup> das Axenverhältnis  $a:b:c = 0,996:1; 0,992$  angibt. Infolge der innigen Durchdringung der Lamellen sind die Krystalle entweder trübe und undurchsichtig, oder enthalten wenigstens einzelne helle, schwach doppeltbrechende Partien, die zum Teil zwischen gekreuzten Nicols nicht auslöschen. Besser gelungene Krystallisationen erwiesen sich als vollständig zusammengesetzt aus zwei-axigen Lamellen, deren Spuren senkrecht zu den Oktaëderkanten verlaufen. Zwei mimetische Pseudooktaëder sind öfters nach einer Pseudorhombendodekaëderfläche verzwilligt, wobei die Krystalle nach denjenigen Kanten der Pseudooktaëder verlängert sind, welche der Zwillingssebene parallel laufen.

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen, nach den Pseudooktaëderflächen.

Diese Modification ist von  $+29^{\circ}\text{C}$ . an stabil, vielleicht metastabil bis zu den tiefsten Temperaturen, die ich mittels Eintauchens der Spaltblättchen in flüssige Luft erreichen konnte. Farbe bei sehr tiefen Temperaturen fast farblos bis schwach citronengelb.

2. ( $\beta$ )-Modification: Regulär, tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch.

Stabil oberhalb  $29^{\circ}\text{C}$ ., man erhält sie aus heißem Wasser durch Abkühlung in regulären Oktaëdern; dieselben wandeln sich aber der warmen Lösung entnommen zu rasch um, als daß das spec. Gewicht mit Sicherheit bestimmt werden könnte. Häufig Zwillinge von derselben Ausbildung wie bei der ersten Modification.

Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

3. ( $\gamma$ )-Modification: Regulär dyakisdodekaëdrisch.

Sie scheidet sich nur aus heißer gesättigter Lösung zwischen ca.  $400^{\circ}$  und  $75^{\circ}\text{C}$ . in gestrickten charakteristischen Aggregaten, die dieser Modification eigentümlich sind, aus und konnte im schwedischen Topfe durch Abkühlung nicht erlangt werden.

4. ( $\delta\delta$ )-Modification: Pseudosymmetrisch (-hexakistetraëdrisch).

Es sind mimetische doppeltbrechende Oktaëder, zuweilen mit starker Lamellierung nach Pseudorhombendodekaëderflächen. Beobachtet zwischen

1) Le Bel, Compt. rend. 1894, 112, 725; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1900, 33, 4004.

20° C. (metastabil) und 170° C.; nur durch starkes Erhitzen und Wiederabkühlen der ersten und zweiten Modification erhältlich.

5. ( $\delta$ )-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

Stabil von 173° C. aufwärts; wie die vierte Modification ebenfalls nur durch Erhitzen von erster und zweiter auf hohe Temperaturen erhältlich.

Mikrokrystallisation. Aus heißer wässriger Lösung scheidet sich anfänglich die 3. ( $\gamma$ )-Modification ab, am Rande in rechtwinkelig gestrickten Aggregaten, gegen die Mitte zu in isotropen Oktaëdern; letztere und die Aggregate bilden sich, wenn die Temperatur schließlich auf Zimmertemperatur gefallen ist, allmählich in die 2. ( $\beta$ )-Modification um, was daran zu sehen ist, daß die einfachen Oktaëder allmählich Combinationsflächen tetraëdrischer Pentagondodekaëder annehmen. Deutlicher wird die Abscheidung von Regulär ( $\beta$ ), wenn ein nicht zu heißer Tropfen gewählt wird, sodaß sofort bei Abkühlung diese Modification erscheint: nämlich Tetraëder, Triakistetraëder in sechsstrahligen Sternen, schwalbenschwanzähnlichen spitzen Zwillingen und die oben erwähnten Combinationen. Beim Eindunsten des Tropfens bei gewöhnlicher Temperatur bilden sich die gleichen Formen, die schließlich schwach doppeltbrechend werden, wie mit Gypsblättchen (Rot I. Ordn.) nachzuweisen ist. Optische Activität habe ich nicht beobachtet; dieselbe ist jedenfalls zu gering. Ebenso scheint die Bildung von Pseudoregulär ( $\gamma\gamma$ ) auszufallen, da ich sie nie beobachten konnte, sondern es bildete sich immer sofort aus Regulär ( $\gamma$ ) Regulär ( $\beta$ ).

Umwandlungserscheinungen. Die 1. ( $\beta\beta$ )-Modification, die sich bei gewöhnlicher Temperatur in pseudosymmetrischen Oktaëdern bildet, wird beim Erwärmen auf 29° C. isotrop und wandelt sich in die zweite tetraëdrisch-pentagondodekaëdrische um; beim Abkühlen erscheinen von 27° C. an feine doppeltbrechende Zwillingslamellen der 1. ( $\beta\beta$ )-Modification.

Erwärmt man von 29° C. aufwärts, so bleibt die optische Isotropie bis zum Schmelzpunkte bestehen. Wahrscheinlich geht Regulär ( $\beta$ ) hierbei in Regulär ( $\gamma$ ) über mit Überspringung von Pseudoregulär ( $\gamma\gamma$ ), wie umgekehrt auch in wässriger Lösung der umgekehrte Proceß stattfindet. Doch können hierüber und über eine eventuelle Bildung von Regulär ( $\delta$ ) bei weiterem Erhitzen nur dilatometrische Versuche Aufschluß geben. Läßt man nun einen bis ca. 200° C. erwärmten Krystalsplitter sich abkühlen, so beginnt bei 170° C. die Umwandlung in eine mimetische (pseudo-reguläre) Modification, die nach Lage des Umwandlungspunktes nur Pseudoregulär ( $\delta\delta$ ) sein kann. Diese Umwandlung verläuft aber sehr träge und innerhalb weiter Temperaturgrenzen (170°—100° C.), da die 5. ( $\delta$ )-Modification offenbar die Fähigkeit hat, sich stark zu unterkühlen. Es können deshalb innerhalb dieser Grenzen 170°—100° C. beide Modificationen (vierte und fünfte) nebeneinander an demselben Splitter existieren; ihre Grenzen



verschieben sich bei zunehmender Abkühlung auf Kosten der 5. ( $\delta$ )-Modification. Bei dickeren Krystallen kann auch die fünfte Modification mit Überspringung der vierten unmittelbar bei fortschreitender Abkühlung sich in die 2. ( $\beta$ ) umwandeln.

Bei 60° C. erscheint eine pseudoreguläre Modification bei rascher Abkühlung der auf hohe Temperatur erhitzten Kryställchen in Lamellen; das dürfte wohl Pseudoregulär ( $\gamma\gamma$ ) sein.

### Aethyltripropylammoniumhexachloroplatinat

$PtCl_6(N.C_2H_5.C_3H_7.C_3H_7.C_3H_7)_2$ . Schmelzpunkt 242° C.

Das Jodid erhielt ich aus Tripropylamin und Aethyljodid durch zweistündiges Erhitzen auf 160° C. im zugeschmolzenen Glasrohr; neben den von mir selber dargestellten Krystallen untersuchte ich auch solche, die aus dem von Herrn Dr. Le Bel mir übersandten Chlorid hergestellt waren.

#### 1. ( $\beta\beta$ )-Modification: Pseudokubisch (-tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch).

Erhalten aus wässriger Lösung bei 10° C.; es waren labile Kubooktaëder mit vollkommener Spaltbarkeit nach dem Pseudooktaëder.

#### 2. Modification: Triklin.

$$a:b:c = 1,2837:1:1,4666; \alpha = 90^\circ 5', \beta = 93^\circ 20', \gamma = 90^\circ 12'.$$

Spec. Gewicht 1,570 bei 17° C. Le Bel und Ries. •

Die Krystalle wurden von mir durch freiwillige Verdunstung wässriger Lösungen bei ca. 15°—10° C. erhalten. Das Krystallsystem ist zweifellos triklin, wenn auch die Abweichungen von der monoklinen Symmetrie sehr gering sind und innerhalb der Grenze des Messungsfehlers liegen. Die Berechnung wurde für das monokline System durchgeführt.

Fig. 24.

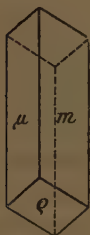


Fig. 25.

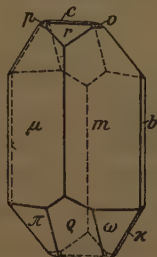
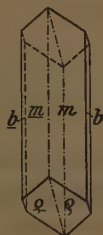


Fig. 26.



Beobachtete Formen:  $m\{210\}$ ,  $\mu\{2\bar{1}0\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $\rho\{\bar{1}01\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $\kappa\{0\bar{1}1\}$ ,  $\sigma\{0\bar{1}2\}$ ,  $\tau\{0\bar{1}4\}$ ,  $o\{212\}$ ,  $p\{2\bar{1}2\}$ ,  $\omega\{21\bar{2}\}$ ,  $\pi\{2\bar{1}\bar{2}\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $n\{110\}$ ,  $\nu\{1\bar{1}0\}$ . Die Krystalle sind etwas nach der  $c$ -Axe verlängert. Die einfachste Combination ist  $m\{210\}$ ,  $\mu\{2\bar{1}0\}$  und  $\rho\{\bar{1}01\}$  (Fig. 24).

Die drei Flächen erscheinen auch immer an der gewöhnlichsten Combination:  $m$ ,  $\mu$ ,  $r$ ,  $\varrho$  und  $b$ ; hierzu treten noch öfters  $c$ ,  $o$  und  $p$ , ebenso noch  $a$  und  $\pi$  (Fig. 25). Sehr häufig sind Zwillinge nach  $b\{010\}$  (Fig. 26). Bei vielen Krystallisationen erhielt ich überhaupt nur Zwillinge nach diesem Gesetze; dieselben haben in der Zone  $[0\bar{1}0:\bar{1}01]$  monokline Symmetrie, da bei Verschwinden von  $\varrho\{\bar{1}01\}$  des einen Individuums oder Zurücktreten desselben an den Krystallen von Fig. 24 der Winkel der Fläche  $\{010\}$  des einen Individuums mit  $\{\bar{1}01\}$  des anderen fast genau  $90^\circ$  bildet ( $90^\circ 2'$  gemessen), während die Flächen des gleichen Individuums einen solchen von  $89^\circ 40'$  bilden.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : \varrho = (004) : (\bar{1}01) =$	—	$*50^\circ 38'$
$c : r = (004) : (101)$	—	$*46 \ 52$
$c : q = (004) : (011)$	—	$*55 \ 40$
$r : q = (101) : (011)$	$67^\circ 19'$	$67 \ 23$
$\varrho : q = (\bar{1}01) : (011)$	$69 \ 2\frac{1}{2}$	$69 \ 0$
$c : \tau = (004) : (014)$	$20 \ 6$	$20 \ 4$
$c : \sigma = (004) : (012)$	$36 \ 42\frac{1}{2}$	$36 \ 5$
$\varrho : \pi = (10\bar{1}) : (2\bar{1}2)$	$26 \ 22$	$26 \ 25$
$m : \mu = (210) : (2\bar{1}0)$	$65 \ 47\frac{1}{2}$	$65 \ 6$
$m : \varrho = (210) : (\bar{1}01)$	$54 \ 46$	$54 \ 35$
$m : r = (210) : (101)$	$49 \ 44\frac{1}{2}$	$49 \ 35$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

### 3. Modification: Mimetisch, pseudokubisch.

Spec. Gewicht 4,574 bei  $17^\circ \text{C}$ .

Sie wurde von mir aus warmer salzsaurer Lösung beim Abkühlen auf ca.  $25^\circ$ — $30^\circ \text{C}$ . und auf gewöhnliche Temperatur erhalten. Die Krystalle sind mimetische, aus vielen Lamellen nach  $c\{001\}$  und  $\{110\}$  aufgebaute Täfelchen nach  $c\{001\}$ , an welchen außerdem noch immer die Scheinflächen des Pseudooktaëders erscheinen; auch  $a\{100\}$  beobachtete ich öfters.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : o = (001) : (111) =$	—	$*55^\circ 58'$
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$71^\circ 42'$	$71 \ 42$

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Pseudooktaëder; optisch zweiaxig; Axenwinkel klein, eine optische Axe fast genau senkrecht auf  $c\{001\}$ ; entsprechend dem angegebenen lamellaren Aufbau beobachtete ich öfters auf  $c$  im convergenten Lichte Axenbilder vom Aussehen der Airy'schen Spiralen.

Bei ungefähr gleicher Temperatur erhielt ich einmal dünne Blättchen von quadratischem Umriß, die den Täfelchen dieser vorausgehenden Modification vollkommen glichen; die Winkel waren nur in einer Zone meßbar und ergaben:  $c : o = (001) : (101) = 56^\circ 55'$  und  $c(001) : (\bar{1}01) = 52^\circ 20'$ .

Es ist nicht ausgeschlossen, daß durch oft wiederholte Zwillingsbildung nach dem obigen Gesetze die mimetischen Gebilde der dritten Modification entstehen.

4. ( $\beta$ )-Modification: Regulär, tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch.

Ihr Stabilitätsbezirk liegt zwischen gewöhnlicher und mittlerer Temperatur.

Spec. Gewicht 4,638 bei 17° C.

5. ( $\gamma$ )-Modification: Regulär, dyakisdodekaëdrisch.

Meist nur in Oktaëdern durch Abkühlung heißer salzsaurer Lösungen von mir erhalten; vereinzelt traten auch kleine Flächen von {201} auf.

Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

6. ( $\delta$ )-Modification: Regulär, hexakistetraëdrisch.

Stabil von 116° C. aufwärts.

Umwandlungserscheinungen. Die triklone Modification zerfällt bei sehr langsamem Erwärmen in Lamellen, deren Bildung bei 78° C. beginnt und bei 85° C. vollendet ist. Das eine Lamellensystem steht senkrecht zur *c*-Axe der triklinen Krystalle der zweiten Modification, die beiden anderen gehen der *c*-Axe parallel und schneiden einander unter rechtem Winkel. Bei 85° C. werden die Krystalle einaxig unter Verschwinden der Lamellierung, die beim Abkühlen unmittelbar unter 85° C. wieder beginnt. Es liegt also hier eine weitere 7. und 8. pseudotetragonale, bezw. tetragonale Modification vor.

Makro- und Mikrokrystallisationsverhältnisse. Langsame Abkühlung aus heißer wässriger oder salzsaurer Lösung liefert je nach der Temperatur, bei der die Ausscheidung beginnt, die 5. ( $\gamma$ ) bei höherer Temperatur, oder wenn von mittlerer Temperatur abgekühlt wurde, die dritte, pseudokubische. Bei Abkühlung auf Zimmertemperatur beobachtete ich einige Male die auf S. 516 beschriebene Entmischung, ebenso beim Verdunsten der Lösung bei Zimmertemperatur. Am Boden der Krystallisationsschale befand sich nämlich ein dicker Syrup = System »Wasser in Chloroplatinat«, bezw. wässrige Salzsäure in Chloroplatinat, die überstehende Flüssigkeit war das System »Chloroplatinat in Wasser«.

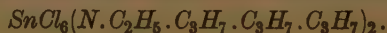
Ein Tropfen der wässrigen Lösung scheidet auf dem heißen Objectglas anfänglich rechtwinkelig gestrickte Aggregate oder vier- und dreiblättrige Formen der dyakisdodekaëdrischen Modification ( $\gamma$ ) ab, die allmählich zu Oktaëdern auswachsen. Bei sinkender Temperatur bilden sich diese Oktaëder allmählich, ohne daß sie gelöst werden, zu solchen der Modification Regulär ( $\beta$ ) um, und es erscheinen an ihnen die charakteristischen Tetraëder-Pentagondodekaëderflächen dieses Krystallsystems. Kühlt man den Tropfen von mittlerer Temperatur ab, so fällt die Bildung von Regulär ( $\gamma$ )

aus, und es bilden sich alsbald scharfe Tetraëder, Triakis- und Hexakis-tetraëder, sowie Sechslinge von Tetraëdern und Zwillinge, die allmählich zu Oktaëdern sich auswachsen; an letzteren bilden sich noch Combinationen mit {100}, und besonders die Combinationsflächen tetraëdrischer Pentagondodekaëder, die für die tetraëdrisch-pentagondodekaëdrische Klasse charakteristisch sind. Andere sehr verzerrte Combinationen dieser Symmetrieklasse, die an diesem Salze oft mikroskopisch sich bilden, konnte ich nicht deuten. Vom Rande des Tropfens her scheidet sich diese Modification in schwalbenschwanzähnlichen Zwillingen zweier Tetraëder ab, beim Eindunsten auch in Durchkreuzungszwillingen, vier- und dreiblättrigen Formen.

Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt auch die Bildung der dritten Modification in mehr oder minder dicken Blättchen von rhombischem Umriß, die oft Vierlinge mit schwach einspringenden Winkeln bilden, und wahrscheinlich durch wiederholte Zwillingsbildung schließlich fast quadratischen Umriß annehmen. Selten beobachtete ich bei gewöhnlicher Temperatur die mikroskopische Ausscheidung der zweiten triklinen Modification in pseudohexagonalen Prismen.

Beim Vermischen des Chlorids der Base mit Platinchlorwasserstoffsäure in wässriger concentrirter Lösung scheidet sich Regulär ( $\beta$ ) (= tetraëdrisch-pentagondodekaëdrische Modification) in sechsstrahligen Sternen, auch Tetraëdern ab, oder in nach den Kanten gestreiften Hexaëderchen, aber in labilem Zustande, da die Kryställchen zum Theil wieder gelöst werden.

#### Aethyltripropylammoniumhexachlorostannat



##### 1. ( $\gamma$ )-Modification: Regulär, dyakisdodekaëdrisch.

Spec. Gewicht 4,385 bei 17° C.

Aus heißem Wasser erhielt ich durch Abkühlung große Oktaëder, die auch bei gewöhnlicher Temperatur sich nicht umwandeln.

Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

##### 2. ( $\beta$ )-Modification: Regulär, tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch.

Ich erhielt dieselbe einige Male in großen Oktaëdern; leider waren die Krystalle labil; die eine Krystallisation hatte sich schon in der Mutterlauge umgewandelt, die andere gleich nach Entnahme aus derselben, sodaß das specifische Gewicht nicht bestimmt werden konnte. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach {111}.

Versuche, diese Modification bei gewöhnlicher Temperatur durch Verdunstung zu erlangen, liefern ein negatives Resultat, da diese Modification als feiner Sand ausfällt, der nach einiger Zeit doppeltbrechend wird, indem pseudoquadratische Tafeln entstehen, die vielleicht mit der dritten oder vierten Modification des Chloroplatinates correspondieren.



Beim Bromoplatinat bildet sich bei Verdunstung die erste triklin Modification, beim Bromostannat, das in Wasser sehr schwer löslich ist, konnte trotz vieler Mühe keine brauchbare Krystallisation erlangt werden. Aus seiner bromwasserstoffsäuren Lösung von Zimmertemperatur scheiden sich nämlich nur warzenförmige Aggregate aus, wie schließlich auch beim Chlorostannat.

#### Tetrapropylammoniumhexachloroplatinat

$PtCl_6(N.C_3H_7.C_3H_7.C_3H_7.C_3H_7)_2$ . Schmelzp.  $198^{\circ}$ — $199^{\circ}$  C.

Diese Verbindung wurde von mir bereits früher teilweise untersucht (A. Ries, Beiträge zur Polymorphie in der Reihe der Chloroplatinate und -stannate, diese Zeitschr. 36, 362 und 39, 69 ff.). Die Ergebnisse der krystallographischen Untersuchung des entsprechenden Bromoplatinates und -stannates, sowie der Chloroplatinate von Methyl- und Aethyltripropylammoniumchlorid lassen auch hier die Existenz der dort gefundenen und zum Teil isolierten Modificationen vermuten und gestatten, die bei Mikrokrystallisation erscheinenden Gebilde zu deuten und einzureihen. Ich konnte bei erneuten Krystallisationsversuchen zwar keine neuen Modificationen in makroskopischen Krystallen isolieren, aber die Mikrokrystallisation lieferte neue Ergebnisse, deren Beschreibung hier folgt.

Aus heißem Wasser krystallisiert, wenn das Objectglas zuvor noch etwas erhitzt wurde, die tetraëdrisch-pentagondodekaëdrische Modification ( $\beta$ ) in Tetraëdersechslingen, deren Ecken, entsprechend der größeren Löslichkeit dieses Salzes, etwas gerundet sind, in sechsstrahligen Sternen, die dann zu gerundeten Häufchen zuwachsen und in den charakteristischen rechtwinkelig gestrickten Aggregaten, die bei sinkender Temperatur schwach doppeltbrechend werden, indem sich Pseudoregulär ( $\beta\beta$ ) bildet; auch die rechtwinkelig gestrickten Aggregate haben hier größere Dimensionen infolge der reichlichen Ausscheidung des ziemlich löslichen Salzes. Schon etwas über mittlerer Temperatur bildet sich die im Folgenden als dritte aufgeführte rhombische Modification in rhombischen Blättchen von etwas stärkerer Doppelbrechung wie die vorige ( $\beta\beta$ ), wobei Regulär ( $\beta$ ) und Pseudoregulär ( $\beta\beta$ ) größtenteils sich wieder lösen; auch eine monoklin domatische, mit der dritten des Bromoplatinates correspondierende scheidet sich in dünnen Trapezen oder in dünnen gleichschenkeligen Dreiecken aus; schließlich erscheint die erste triklin Modification, welche die bei gewöhnlicher Temperatur stabilste darstellt. Beim völligen Eintrocknen bilden sich auch die labilen Pseudotetraëder von ( $\beta\beta$ ).

Eine Zusammenfassung ergibt folgende Modificationsreihe:

1. Modification: Triklin pinakoïdal, pseudooktaëdrisch.

Spec. Gewicht 4,545.

Stabil bei gewöhnlicher Temperatur.

$$a:b:c = 1,0095:1:1,0198.$$

$$\alpha = 93^{\circ}4', \quad \beta = 90^{\circ}16', \quad \gamma = 79^{\circ}18'.$$

2. Modification: Monoklin domatisch, nur mikroskopisch nachweisbar; unterhalb mittlerer Temperatur entstehend.

3. Modification: Rhombisch.

$$a:b:c = 0,7771:1:1,7820.$$

Spec. Gewicht 4,49 bei 17° C. 1).

Stabil zwischen ca. 30° und 117° C.

4. ( $\beta\beta$ )-Modification: Pseudoregulär (-tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch). Labil bei gewöhnlicher, stabiler bei mittlerer Temperatur.

5. ( $\beta$ )-Modification: Regulär, tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch. Stabil von ca. 85° C. aufwärts.

6. Modification: Doppeltbrechend. Über das Krystallsystem ist nichts näheres bekannt. Sie entsteht aus der triklinen ersten Modification durch Erhitzen auf 108° C., und aus der dritten rhombischen bei 117° C. Sie ist beständig bis zum Schmelzpunkte. Meine frühere Angabe (l. c.), daß bei 201° noch eine optisch isotrope Modification sich bilde, beruht auf einer Verwechselung der dem Schmelzen vorangehenden Erweichung und des dadurch eintretenden amorphen Zustandes mit der regulären Isotropie.

#### Tetrapropylammoniumhexabromoplatinat



1. Modification: Tetragonal (skalenödrisch?).

$$a:c = 1:1,1085.$$

Spec. Gewicht 2,346 bei 17° C.

Sie wurde durch freiwillige Verdunstung einer wässerigen Lösung des Salzes bei 9° C. von mir erhalten. Die oktaëderähnlichen Krystalle besitzen außer  $o\{111\}$  regelmäßig noch  $o\{001\}$  und sind hier und da auch nach dieser Fläche dünntafelig.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c:o = (001):(111) =$	—	*57°28'
$o:o = (111):(111)$	73°41'	73 28

Spaltbarkeit vollkommen nach  $\{111\}$ . Optisch einaxig. Doppelbrechung +.

1) Das spezifische Gewicht wurde unmittelbar nach Entnahme der Krystalle aus der warmen Mutterlauge bestimmt. Die Krystalle begannen bald darauf sich umzuwandeln; infolgedessen ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß der angegebene Wert nicht ganz genau ist, wenn er auch dem wahren Werte jedenfalls ziemlich nahe kommt.

## 2. Modification: Rhombisch pyramidal.

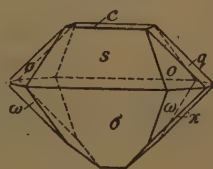
$$a:b:c = 0,9533:1:0,9222.$$

Spec. Gewicht 1,956 bei 18° C.

$$Pt = 18,62\% \text{ ber.}, 18,40\% \text{ gef.}$$

Beobachtete Formen:  $s\{201\}$ ,  $\sigma\{20\bar{1}\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $x\{01\bar{1}\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $\gamma\{00\bar{1}\}$ ,  $a\{100\}$ . Ich erhielt diese Modification nur zweimal und zufällig bei Verdunstung der wässerigen Lösung bei Zimmertemperatur, während sich sonst bei allen Versuchen nur die dritte ausschied. Sämtliche angegebenen Flächen sind immer vorhanden; die Basis tritt nur am einen Pole gut entwickelt auf, am anderen ist sie gar nicht ausgebildet, oder nur als schmaler Streifen; auch  $a\{100\}$  erscheint regelmäßig nur als Streifung zwischen  $s\{201\}$  und  $\sigma\{20\bar{1}\}$ , s. Fig. 27.

Fig. 27.



	Berechnet:	Beobachtet:
$c:s = (001):(201) =$	—	*62° 40'
$c:q = (001):(011)$	—	*42 41
$o:o = (111):(1\bar{1}1)$	73° 0'	73 36
$o:q = (111):(011)$	35 25	35 28
$s:o = (201):(111)$	37 50	37 46

Spaltbarkeit wegen zu geringer Größe der Kryställchen nicht bestimmbar; ebenso nicht die optischen Eigenschaften wegen Undurchsichtigkeit.

Beim Erhitzen bleibt diese Modification völlig unverändert bis ca. 190° C.; bei dieser Temperatur haben die Kryställchen ein schwarzmetallisches Aussehen und sind auch im gewöhnlichen Licht undurchsichtig, nehmen aber bei der Abkühlung ihre frühere Farbe wieder an.

## 3. Modification: Monoklin domatisch.

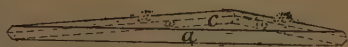
$$a:b:c = 0,9584:1:0,9260; \beta = 90^\circ 30'.$$

Spec. Gewicht 1,933 bei 18° C.

$$Pt = 18,62\% \text{ ber.}, 18,49\% \text{ gef.}$$

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $\gamma\{00\bar{1}\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $\pi\{1\bar{1}1\}$ ,  $p\{11\bar{1}\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $x\{01\bar{1}\}$ ,  $\alpha\{221\}$ ,  $\xi\{21\bar{2}\}$ ,  $y\{221\}$ ,  $v\{22\bar{1}\}$ ,  $s\{201\}$ ,  $\sigma\{20\bar{1}\}$ ,  $t\{201\}$ ,  $\tau\{20\bar{1}\}$ ,  $u\{203\}$ .

Fig. 28.



Ich erhielt diese Modification sowohl durch Verdunstung über Schwefelsäure, als auch durch Abkühlung heißer wässriger Lösungen auf ca. 30° C. in pseudoquadratischen dünnen Täfelchen nach  $c\{001\}$  mit allen angegebenen Flächen; auch dünntafelige Dreiecke bilden sich vereinzelt, wenn eine Fläche der Orthodomenezone vorherrschend ausgebildet ist, s. Fig. 28.

Die berechneten Winkel stimmen mit den gemessenen nicht gut überein. Das dürfte wohl seinen Grund darin haben, daß die Krystalle eigentlich pseudosymmetrische sind. Auf diesen Charakter deutet das regelmäßige Auftreten zweier Reflexe auf der Basis und den Pyramidenflächen hin.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c : o = (004) : (111) =$	—	*53° 44'
$c : \pi = (004) : (\bar{1}11)$	—	*53 43
$c : q = (004) : (011)$	—	*42 48
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1)$	67° 49'	67 46
$\pi : \pi = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	67 48	67 42
$o : \pi = (111) : (\bar{1}11)$	71 34½	71 30
$c : s = (004) : (201)$	62 15	62 20
$c : \sigma = (004) : (\bar{2}01)$	63 2	63 40
$c : x = (004) : (221)$	69 42	69 44
$c : y = (004) : (\bar{2}21)$	69 50	69 47
$c : u = (004) : (203)$	32 38½	—

Spaltbarkeit vollkommen nach  $c\{004\}$ .

Optisch zweiaxig; der Axenwinkel ziemlich groß. Ebene der optischen Axen fast genau parallel  $a\{100\}$ ;  $b$  ist zweite Mittellinie; optischer Charakter negativ. Das Axenbild ist übrigens nicht ganz normal.

Beim Erhitzen auf 453° C. wird diese Modification regulär (dyakis-dodekaëdrische Modification); die Rückumwandlung erfolgt bei ca. 430° C.

#### 4. ( $\beta\beta$ )-Modification: Pseudotetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch.

Aus heißer Lösung bei ca. 60°—70° C. in Pseudotetraëdern und Pseudooktaëdern vorübergehend sich bildend.

#### 5. ( $\beta$ )-Modification: Regulär, tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch.

Aus heißer wässriger Lösung in Tetraëdern, Triakistetraëdern, Hexakistetraëdern und Oktaëdern sich bildend, welch letztere öfters Drillinge und Sechslinge nach Rhombendodekaëderflächen sind, bzw. noch Einkerbungen nach diesem Zwillingsgesetz tragen.

Mikrokrystallisation. Aus einem Tropfen der heißen gesättigten Lösung des Salzes in Wasser, der auf ein erhitztes Objectglas gebracht wird, scheiden sich zuerst zahlreiche kleine optisch isotrope Tetraëder, Triakis- und Hexakistetraëder der 5. ( $\beta$ )-Modification ab, die bei sinkender Temperatur schwach doppeltbrechend werden; auch scheinbar holoëdrische schwach doppeltbrechende Pseudooktaëder, die wie die Pseudotetraëder der 4. ( $\beta\beta$ )-Modification angehören, treten vereinzelt auf.

Die lebhaft doppeltbrechenden Pseudooktaëder mit  $c\{004\}$ , welche sich neben den schwach doppeltbrechenden Pseudotetraëdern der vierten



Modification bilden, gehören einer eigenen Modification an, die höchst wahrscheinlich der vierten bei dem Bromostannat beschriebenen entspricht.

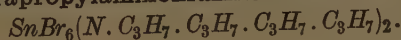
Reichlich scheiden sich bei mittlerer Temperatur sehr dünne fast quadratische Täfelchen aus, bald mit schmalen Flächen von  $\{111\}$ , bald ohne Randflächen. Sie gehören der oben beschriebenen dritten domatischen Modification an. Entsprechend ihrem domatischen Charakter bilden sie sich auch in dünntafeligen Dreiecken, oder wenn sie nach einer Kante von  $[001:111]$  bzw.  $[001:\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  verzerrt sind, in Trapezen.

Die dickeren, ebenfalls fast quadratischen Tafeln, die sich von mittlerer Temperatur abwärts bilden, dürften jedenfalls der oben beschriebenen zweiten (rhombischen) Modification angehören.

In dem Maße, als sich die zwei letzteren Modificationen (monoklin-domatische und rhombisch-pyramidale) stärker ausscheiden, wird die vierte und fünfte tetraëdrisch-pentagondodekaëdrische Modification aufgelöst. Aus den Pseudotetraëdern gehen durch Weglösung einer Ecke allmählich Trapeze hervor, die wahrscheinlich der monoklin-domatischen Modification angehören.

Schließlich beobachtet man noch bei gewöhnlicher Temperatur und Eindunstung des Tropfens pseudohexagonale Kryställchen von kurzprismatischem Habitus, bald mit Bipyramiden, oft auch nur mit einer Pyramide am einen Ende und der Basisfläche am anderen; sie dürften wahrscheinlich der rhombisch-pyramidalen Klasse angehören und in Beziehung stehen zur ersten triklinen Modification des Aethyltripropylammoniumchloroplatinats, die ebenfalls pseudohexagonale Prismen bildet.

### Tetrapropylammoniumhexabromostannat



#### 1. Modification: Ditetragonal bipyramidal (pseudokubisch).

$$a:c = 1:0,9962.$$

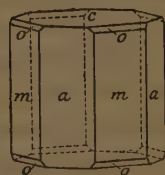
Spec. Gewicht 1,758 bei 18° C.

$\text{Sn} = 12,25\%$  berechnet,  $12,36\%$  gefunden.

Dieselbe wurde von mir durch Verdunstung einer wässerigen Lösung über Schwefelsäure bei 15° C. erhalten.

Beobachtete Formen:  $o\{001\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $d\{101\}$ ,  $m\{110\}$ . Meistens sind nur  $c$ ,  $m$  und  $o$  ausgebildet; die Krystalle sind kurzprismatisch, bisweilen auch tafelig nach  $c$  oder einer prismatischen Fläche, s. Fig. 29.

Fig. 29.



	Berechnet:	Beobachtet:
$c:o = (001):(111) =$	—	$54^{\circ}38'$
$c:d = (001):(101) =$	$44^{\circ}53\frac{1}{2}'$	$44^{\circ}50'$
$o:o = (111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	$70^{\circ}24\frac{1}{2}'$	$70^{\circ}$

Soviel bei der geringen Größe der Kryställchen beobachtet werden konnte, scheint entweder gar keine deutliche Spaltbarkeit oder nur eine unvollkommene vorhanden zu sein.

Optisch einaxig; Doppelbrechung schwach und negativ. Farbe blaßgelb.

Beim Erhitzen der Krystalle erscheint an Stelle dieser Modification bei ca.  $50^{\circ}$ — $60^{\circ}$  C. eine andere ebenfalls doppeltbrechende; wenigstens deuten zahlreich auftretende Risse und teilweise Undurchsichtigkeit darauf hin. Bei ca.  $120^{\circ}$  C. sinkt die Doppelbrechung sprunghaft und bei  $197^{\circ}$  C. werden die Krystalle optisch isotrop, um beim Abkühlen auf  $188^{\circ}$ — $180^{\circ}$  C. wieder doppeltbrechend zu werden. Die Farbe der Krystalle wird beim Erhitzen schmutzig gelbrot, beim Abkühlen wieder hellgelb wie zuvor.

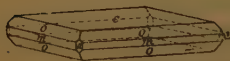
2. ( $\beta\beta$ )-Modification: Pseudosymmetrisch (-tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch).

Spec. Gewicht 1,757 bei  $17^{\circ}$  C.

Von mir erhalten aus heißer bromwasserstoffsaurer Lösung durch Abkühlung. Sie verändert sich auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht.

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $d\{101\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $p\{210\}$ . Dazu kommen noch winzige, aber immer vorhandene Flächen, zwischen  $c$ ,  $d$  und  $o$  gelegen, als kleine gedrehte Dreiecke, die beim regulären System ihrer Anordnung zufolge Hexakistetraëderflächen entsprechen. Wegen zu geringer Größe konnten von ihnen keine Reflexe erlangt und wegen nicht allseitiger Ausbildung auch nicht die tetartoëdrische Flächenverteilung constatiert werden.

Fig. 30.



Die etwas tafelig ausgebildeten Krystalle, siehe Fig. 30, setzen sich häufig aus vier Sektoren zusammen, von denen jeder selbst ein mimetisches

Individuum darstellt; denn es sind Andeutungen von Lamellen vorhanden, welche auf  $c$  parallel den Diagonalen des von den Kanten  $[001:111]$  gebildeten Quadrates verlaufen. In sehr schöner Ausbildung erscheinen diese einander kreuzenden dünnen Lamellen, wenn die Modification sich bei hoher Temperatur aus der regulären durch Rückumwandlung wieder bildet.

Die vier Winkel von  $c(001):o(111)$  sind nur innerhalb der gewöhnlichen Fehlergrenzen ( $15'$ ) verschieden, sodaß das Gebilde fast genau tetragonal ist; deshalb sind auch diese Winkel in der folgenden Tabelle nicht besonders ausgeschieden, sondern für sie das Mittel angegeben.

Beobachtet:

$$\begin{aligned} c:o &= (001):(111) = 54^{\circ}21' \\ o:o &= (111):(1\bar{1}1) = 70\ 26 \\ a:m &= (100):(110) = 45\ 6 \end{aligned}$$

Beobachtet:

$$a : p = (100) : (210) = 26^{\circ} 36'$$

$$\underline{m} : m = (\underline{110}) : (110) \quad 0 \ 15$$

Spaltbarkeit wegen der Kleinheit der Krystalle nicht angebbar.

Optisch zweiachsig mit wechselnder Größe von  $2E$ . An durchsichtigen Stellen konnte ich erkennen, daß die Axenebene parallel einer Kante  $[001 : 111]$  liegt. An einzelnen Stellen herrscht fast völlige optische Einachsigkeit.

Täfelchen nach  $c$  werden beim Erhitzen auf  $116^{\circ}$  C. auf dieser Fläche optisch isotrop, nachdem bei  $90^{\circ}$ — $91^{\circ}$  C. ein plötzliches Sinken der Doppelbrechung vorausgegangen ist, vielleicht infolge Änderung der optischen Orientierung. Rückumwandlung erfolgt bei  $111^{\circ}$  C. unter Bildung zahlreicher Lamellen nach den Diagonalen des Basisquadrates. Wahrscheinlich wird die Modification bei  $116^{\circ}$  C. wirklich tetragonal; darauf deutet auch das plötzliche Sinken der Doppelbrechung der ersten Modification bei  $120^{\circ}$  C. hin, wo wahrscheinlich aus der ersten tetragonalen Modification eine neue tetragonale entsteht.

Bei der fast völligen Übereinstimmung beider beschriebenen Modificationen dieses Salzes in Winkeln und spezifischem Gewicht möchte man auf den ersten Blick geneigt sein, beide als im Verhältnis der Polysymmetrie stehend zu betrachten. Dem steht aber einmal der ganz verschiedene Habitus entgegen; dann auch der Umstand, daß die lamellierte Modification bei höherer Temperatur stabiler ist, die nicht lamellierte sich aber nur bei gewöhnlicher Temperatur ausscheidet.

Mikrokrystallisation. Ein ganz heißer Tropfen der bromwasserstoffsäuren Lösung scheidet auf erhitztem Objectglas Oktaëder, Tetraëder, Triakis- und Hexakistetraëder, Vierlinge und Drillinge der Modification Regulär ( $\beta$ ) ab, die aber bei sinkender Temperatur sofort doppeltbrechend werden; manchmal beginnt die Krystallisation sogleich mit der Ausscheidung dieser pseudoregulären Gebilde der Modification »Pseudoregulär ( $\beta\beta$ )«. Dieselben bleiben in wässriger Lösung bis zu gewöhnlicher Temperatur; bei letzterer Temperatur findet anfänglich eine schwache Entmischung der Lösung statt und schließlich erscheinen die dick-kurzprismatischen Kryställchen der ersten ditetragonalen Modification.

#### Tripropylnormalbutylammoniumhexachloroplatinat



Base dargestellt aus Tripropylamin und normalem Butyljodid durch vierstündiges Erhitzen auf  $155^{\circ}$  C. im zugeschmolzenen Rohr.

Mikrokrystallisation. In heißer wässriger Lösung erfolgt bei schwacher Abkühlung zuerst Entmischung, dann bildet sich eine reguläre

Modification in eisblumenähnlichen Aggregaten, hierauf lange, schwach- bis mittelstark doppeltbrechende Nadeln neben einer pseudotetragonalen (cc)-Modification, die auch makroskopisch in schlecht ausgebildeten Krystallen erhalten wurde. Schließlich erscheint noch bei gewöhnlicher Temperatur eine labile Modification in spindelförmigen Nadeln; letztere correspondiert mit der bei Methyltriisobutylammoniumhexabromostannat gemessenen.

Die makroskopischen Kryställchen der pseudotetragonalen Modification haben die Ausbildung wie beim Chlorostannat.  $c:d = 72^{\circ}43' - 72^{\circ}57'$ ;  $c:q = 72^{\circ}40' - 72^{\circ}48'$ . Spaltbarkeit vollkommen nach  $c$ . Der Umwandlungspunkt (zur tetragonalen Modification) konnte noch nicht bestimmt werden; auch die Bestimmung der optischen Eigenschaften gelang noch nicht.

### Trippropylnormalbutylammoniumhexachlorostannat



1. (cc)-Modification: Monoklin, prismatisch (pseudotetragonal).

Spec. Gewicht 4,362 bei 16° C. Ries.

Fig. 34.



$$a:b:c = 1,0043 : 4 : 2,8208;$$

$$\beta = 94^{\circ}48\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $q\{\bar{1}01\}$ ,  $q\{011\}$ .

Die aus schwach salzsaurer wässriger Lösung durch Verdunstung erhaltenen kleinen Kryställchen sind selten ebenmäßig ausgebildet, sondern in der Regel flach tafelförmig nach  $r$ ,  $q$  oder  $\bar{q}$ , oder nach der  $a$ -Axe verlängert, s. Fig. 34.

	Berechnet:	Beobachtet:
$c:d = (001):(101) =$	—	$*66^{\circ}44'$
$c:r = (001):(\bar{1}01) =$	—	$*74 \ 47$
$c:q = (001):(011) =$	—	$*70 \ 25$

Spaltbarkeit vollkommen nach  $c\{001\}$ .

2. ( $\beta$ )-Modification: Regulär, wahrscheinlich tetraëdrisch-pentagondodekaëdrisch.

Nur aus heißer Lösung in mikroskopischen sternförmigen Aggregaten erhältlich, die bei sinkender Temperatur doppeltbrechend werden.

### Methyltriisobutylammoniumhexachloroplatinat



1. (a)-Modification: Rhombisch? (pseudotetragonal).

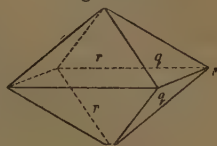
$$a:b:c = 0,9945 : 1 : 0,8772.$$

Spec. Gewicht 4,696 bei 18° C.



Sie scheidet sich regelmäßig aus Wasser durch freiwillige Verdunstung bei ca.  $46^{\circ}$  C. ab. Die teils pyramidalen, teils nach der  $a$ - oder  $b$ -Axe kurzprismatisch ausgebildeten Kryställchen sind infolge Zwillingsbildung vielfach geknickt und geben zahlreiche Reflexe. Es konnten daher nur approximative Messungen vorgenommen werden. Deshalb war auch nicht zu entscheiden, ob die Krystalle dem rhombischen oder monoklinen Systeme angehören. Beobachtet:  $r\{101\}$  und  $q\{011\}$ , s. Fig. 32.

Fig. 32.



	Berechnet:	Beobachtet:
$r : r = (101) : (\bar{1}01) =$	—	$*83^{\circ} 0'$
$q : q = (011) : (0\bar{1}1) =$	—	$*82 \ 31$
$r : q = (101) : (011) =$	$55^{\circ} 44'$	$56 \ 20$

Spaltbarkeit wegen Kleinheit der Kryställchen nicht beobachtet. Anscheinend optisch zweiachsig.

## 2. (d)-Modification: Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1,0538 : 4 : 2,5487; \quad \beta = 93^{\circ} 50\frac{1}{2}'$$

Spec. Gewicht 1,642 bei  $18^{\circ}$  C.

Diese Modification wurde von mir durch freiwillige Verdunstung einer Lösung des Salzes in concentrirter Chlorwasserstoffsäure bei  $17^{\circ}$ — $18^{\circ}$  C. erhalten. Die mehr oder minder nach  $q\{101\}$  dünntafeligen Krystalle besitzen außerdem noch die Flächen  $q\{011\}$ ,  $c\{001\}$  und  $\tau\{103\}$ , siehe Fig. 33. Die Messungen ergaben gut übereinstimmende Werte.

Fig. 33.



	Berechnet:	Beobachtet:
$c : q = (001) : (\bar{1}01) =$	—	$*70^{\circ} 51'$
$c : \tau = (001) : (10\bar{3}) =$	—	$*40 \ 22$
$c : q = (001) : (011) =$	—	$*68 \ 32$
$q : q = (\bar{1}01) : (011) =$	$96^{\circ} 54'$	$96 \ 52$

Spaltbarkeit vollkommen nach  $q\{101\}$ .

Beim Erhitzen wandelt sich diese Modification in ein doppeltbrechendes Mosaik um.

## 3. ( $\alpha$ )-Modification: Regulär, dyakisdodekaëdrisch.

Sie ist stabil von gewöhnlicher bis höherer Temperatur, konnte aber nur mikroskopisch nachgewiesen werden.

Mikrokrystallisation. Dieselbe ergibt nur gute Resultate, wenn man den Tropfen der wässrigen Lösung durch mehrere Stunden hindurch beobachtet. Ein Tropfen der heißen salzsauren oder wässrigen Lösung

beginnt bei sinkender Temperatur und beginnender Verdunstung sich alsbald zu entmischen, wobei manchmal spontan aus den ölartigen Kugeln des Systems »Wasser in Chloroplatinat« sich fertige Oktaëder ausscheiden unter plötzlichem Verschwinden der Kugel. Auch bei gewöhnlicher Temperatur beginnt die Krystallisation meist mit dem Auftreten der regulären Modification ( $\alpha$ ), die die gleichen Mikrokrystallisationsformen zeigt, wie Aethyltriisobutylammoniumhexabromostannat, bei welchem makroskopische, nach  $\{111\}$  spaltbare Oktaëder erhalten wurden. Die mikroskopischen Formen sind entweder Sechslinge, die allmählich zu Oktaëdern auswachsen, oder blumenkelchähnliche Gebilde, vier- und dreiblättrige Formen, s. Fig. 4, S. 549. Bei mittlerer bis gewöhnlicher Temperatur scheiden sich ohne bestimmte Reihenfolge noch mehrere Modificationen ab; eine kräftig doppeltbrechende in gestrickten Formen, die unter Winkeln von  $60^\circ$  sich schneiden, vielleicht eine rhomboëdrische, da sie salpeterähnliche Formen hat und einaxig ist, dann eine pseudotetragonale (cc) in gestrickten Formen, mit lebhafter Doppelbrechung; jedenfalls correspondiert diese mit der ersten (cc) des Aethyltriisobutylammoniumhexachloroplatinates; ferner spitze Nadeln, die oft strahlig angeordnet sind, oder spindelförmige Gebilde, die der makroskopisch erhaltenen, als 4. (a)-Modification bezeichneten, angehören. Schließlich auch noch linealförmige Krystalle, die nicht makroskopisch erhalten wurden.

**Methyltriisobutylammoniumhexabromostannat**



**1. Modification: Monoklin prismatisch.**

$$a:b:c = 1,5634:1:1,4944; \beta = 116^\circ 53'.$$

Beobachtete Formen: Die aus bromwasserstoffsaurer wässriger Lösung durch Verdunstung über Schwefelsäure bei  $12^\circ \text{C}$ . erhaltenen Kryställchen sind tafelig nach  $a\{100\}$ , und besitzen die Endflächen  $o\{111\}$  und  $q\{011\}$ , sowie die prismatischen Flächen  $m\{110\}$ . Da sie in sternförmigen Aggregaten mit einer zweiten Modification, die noch nicht untersucht werden konnte, zusammengewachsen waren, konnte das spec. Gewicht nicht bestimmt werden. Die Winkelwerte schwanken ziemlich stark.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a:m = (100):(110) =$	—	$*54^\circ 21'$
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	—	$*106 \quad 8$
$a:q = (100):(011) =$	—	$*74 \quad 14$
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	$77^\circ 22'$	$77 \quad 14$
$a:o = (100):(111) =$	$48 \quad 57$	$48 \quad 43$

Eine optische Untersuchung und Bestimmung der Cohäsionsverhältnisse war noch nicht möglich.

2. ( $\alpha$ )-Modification: Regulär, dyakisdodekaëdrisch.

Dieselbe schied sich beim Verdunsten einer bromwasserstoffsäuren Lösung über Schwefelsäure bei 45° C. über einer anderen, nicht näher bestimmbaren, in gerundeten Aggregaten sich absondernden Modification aus. Es waren Oktaëder oder Combinationen von {111} mit dem Pentagondodekaëder {201}, oder außerordentlich flächenreiche Kryställchen, deren Indices wegen der Kleinheit derselben nicht bestimmbar waren. Ebenso konnte das spec. Gewicht nicht bestimmt werden, da die Oktaëderchen zu sehr mit der anderen Modification verwachsen waren.

**Aethyltriisobutylammoniumhexachloroplatinat**

$PtCl_6(N.C_2H_5.iC_4H_9.iC_4H_9.iC_4H_9)_2$ . Schmelzpunkt 170° C.

Wegen Entmischung der wässrigen Lösung dieses Salzes ist die Krystallisation sehr erschwert. Es konnte nur die folgende Modification in makroskopischen Krystallen erhalten werden.

## 1. (cc)-Modification: Mimetisch (pseudotetragonal).

Spec. Gewicht 1,562 bei 17° C.

Beim Eindunsten wässriger Lösungen bildet sich die Modification bei ca. 16° C. in pseudoquadratischen Täfelchen, die aber stark geknickt sind und vielfach durcheinander wachsen; die approximativen Messungen ergaben Winkel, die denen der entsprechenden Modification des Propyltriisobutylammoniumchloroplatinates vollständig ähnlich sind. Kreuzförmige Durchwachsungen kommen besonders häufig vor, wenn man das Salz durch Abkühlung von 20° auf 15° C. zur Krystallisation bringt.

Spaltbarkeit vollkommen nach  $c\{001\}$ .

Beim Erhitzen auf 36°—37° C. tritt optische Einaxigkeit auf und es entsteht eine tetragonale (c)-Modification.

**Mikrokrystallisation.** In der Hitze tritt starke Entmischung ein, wobei sich zahlreiche große ölige Kugeln bilden von dem System »Wasser in Chloroplatinat«; im schwedischen Topfe ist deshalb eine Krystallisation bei höherer Temperatur unmöglich. Bei sinkender Temperatur bildet sich eine stark doppelbrechende Modification in schneesternähnlichen gestreckten Aggregaten, deren Äste entweder unter 60° C. sich schneiden oder — selten — rechtwinkelig stehen. Sie correspondiert mit der gleich ausgebildeten einaxigen, vielleicht rhomboëdrischen des Methyltriisobutylammoniumchloroplatinates.

Gleichzeitig scheidet sich auch die tetragonale Modification (c) ab; bei gewöhnlicher Temperatur geht dieselbe langsam in die pseudotetragonale (cc) über; sie können aber längere Zeit nebeneinander bestehen, ohne daß eine Umwandlung erfolgt. Ferner entsteht neben diesen noch vorüber-

gehend und ziemlich labil eine stark doppelbrechende Modification in langen Nadeln. Sie entspricht der bei Methyltriisobutylammoniumhexachloroplatinat als erste beschriebenen rhombischen Modification ( $\alpha$ ).

Die eingangs beschriebenen Modificationen, nämlich die pseudotetragonale (cc) und tetragonale (c) scheiden sich auch bei Zimmertemperatur mikrokristallinisch ab, wobei ebenfalls vorübergehend beim Verdunsten des Lösungsmittels eine Entmischung auftritt; schließlich bildet sich noch ein kräftig doppelbrechendes Mosaik, das mit der 2. (d)-Modification von Methyltriisobutylammoniumhexachloroplatinat correspondiert; in makroskopischen Krystallen konnte ich diese Modification noch nicht erhalten; die pseudodyakisdodekaëdrische Modification ( $\alpha\alpha$ ) scheidet sich ebenfalls etwas über gewöhnlicher und bei Zimmertemperatur in vierblättrigen Hexaëdern oder sechsblättrigen Sechslingen ab.

#### Aethyltriisobutylammoniumhexachlorostannat



##### 1. ( $\alpha$ )-Modification: Regulär, dyakisdodekaëdrisch.

Spec. Gewicht 1,327 bei 16° C.

Aus warmem Wasser oder verdünnter warmer Salzsäure erhielt ich bei langsamer Abkühlung einfachbrechende, wasserklare Oktaëder. Diese makroskopische Ausbildung ohne jegliche Combinationsfläche herrscht vor. Umso reichlicher sind die Flächencombinationen bei mikrokristallinischer Ausbildung: zwischen 20° und 11° C. erhielt ich nämlich durch Abkühlung teils reine Hexaëderchen, teils Hexaëder mit schmaler Abstumpfung der Kanten durch ein Pentagondodekaëder; oder es war das letztere die vorherrschende und {100} die abstumpfende Form. Öfters erschien, aber immer zurücktretend, an diesen Ausbildungsformen noch {111}.

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach {111}.

##### 2. (cc)-Modification: Mimetisch, pseudotetragonale.

Spec. Gewicht 1,308 bei 17° C.

Aus warmem Wasser erhielt ich diese Modification in dünnen Täfelchen mit schlechten Winkelwerten; doch konnte durch Messung die Zugehörigkeit zu dieser an anderen Körpern untersuchten Modification festgestellt werden.

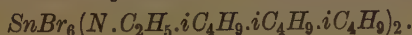
Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach  $c\{001\}$ .

Mikrokristallisation. Die wässrige Lösung dieses Salzes entmischt sich sehr stark. Die Krystalle beider obigen Modificationen beginnen, in Wasser erwärmt, schon bei mittlerer Temperatur scheinbar zu schmelzen, indem sie Wasser aufnehmen unter Bildung des Systems »Wasser in Chlorostannat«, wobei sie anfangs trübe, später wasserklare ölige Kugeln



bilden; erst bei längerem Erhitzen auf Siedetemperatur in ziemlich viel überschüssigem Wasser lösen sie sich unter Bildung der zweiten Phase »Chlorostannat in Wasser«. Beim Abkühlen dieser wässerigen Lösung und nach Verdunstung eines Teiles des Wassers kommen wieder die Entmischungsvorgänge zum Vorschein; der Entmischungszustand kann ziemlich lange bestehen bleiben, bis plötzlich das System »Wasser in Chlorostannat« in rechtwinkelig und unter  $60^{\circ}$  C. gestrickte Formen der zweiten und vielleicht auch einer rhomboëdrischen Modification übergeht; derselbe Vorgang spielt sich auch bei gewöhnlicher Temperatur mit Bildung des gleichen Endproductes ab.

**Aethyltriisobutylammoniumhexabromostannat**



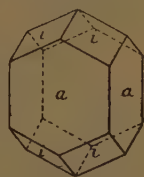
**1. (b)-Modification: Ditetragonal bipyramidal.**

$$a:c = 1:0,9330.$$

Spec. Gewicht 4,855 bei  $18^{\circ}$  C.

Diese Modification wurde von mir durch sehr langsame Verdunstung einer bromwasserstoffsauen wässerigen Lösung in einem verschlossenen Schranke bei ca.  $40^{\circ}$ — $45^{\circ}$  C. erhalten. Es waren ziemlich große kurzprismatische Krystalle, an welchen nur  $a\{100\}$  und  $i\{112\}$  ausgebildet waren, s. Fig. 34. Wegen der Übereinstimmung dieser Modification nach Habitus, Winkeln und Spaltbarkeit mit jener von Methylpropyl-, Methyläthylpropyl- und Aethylpropylammoniumhexachloroplatinat wurden für die Pyramidenflächen die obigen correspondierenden Indices gewählt.

Fig. 34.



	Berechnet:	Beobachtet:
$i:i = (112):(\bar{1}\bar{1}2) =$	—	$*66^{\circ}50'$
$i:i = (112):(1\bar{1}2)$	$45^{\circ}50'$	$45\ 50$

Spaltbarkeit deutlich bis ziemlich vollkommen nach  $\{100\}$ . Optisch vollkommen einaxig und positiv.

**2. (α)-Modification: Regulär, dyakisdodekaëdrisch.**

Spec. Gewicht 4,70.

Durch Abkühlung im schwedischen Topfe erhielt ich einfachbrechende, blaß citronengelb gefärbte Oktaëder, an welchen auch  $\{100\}$  und  $\{101\}$ , sowie hier und da das Pentagondodekaëder  $\{201\}$  ausgebildet waren. Bei Verdunstung einer wässerigen bromwasserstoffsauen Lösung mit sehr geringem Überschuß an dem Bromid dieser Base bei ca.  $47^{\circ}$  C. entstehen sehr reiche Combinationen von vorherrschendem  $\{101\}$ , mit untergeordnetem  $\{100\}$ ,  $\{201\}$  und  $\{111\}$ , bisweilen auch  $\{121\}$ ; auch reine Penta-

gondodekaëder {201} kommen vor; bisweilen mit schmäler Abstumpfung durch {100}; ebenso Durchkreuzungszwillinge zweier Pentagondodekaëder mit oder ohne {100}.

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach {111}.

**Mikrokrystallisation.** Aus einem heißen Tropfen der bromwasserstoffsäuren Lösung scheiden sich zuerst schneesternähnliche, schwach doppeltbrechende Aggregate und gestrickte Formen der beim Chlorostannat sub Nr. 2 beschriebenen pseudotetragonalen (cc)-Modification ab. Ihre Stabilitätsgrenzen müssen also beim Bromostannat etwas höher liegen; bei mittlerer Temperatur erscheint Regulär ( $\alpha$ ) in kleinen Rhombendodekaëdern, die im weiteren Verlauf sich mit anfänglich kleinem {111} combinieren, welche letztere Form aber schließlich bis zum völligen Verschwinden von {101} überhand nimmt; das Triakisoktaëder ist wahrscheinlich das gleiche wie bei den makroskopischen Krystallisationen, also {121}. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich schließlich noch die erste Modification. Beim Vermischen der Componenten in wässriger Lösung von gewöhnlicher Temperatur bilden sich zuerst labile Pentagondodekaëder der Modification »Regulär ( $\alpha$ )« und dann die erste Modification.

**Normalpropyltriisobutylammoniumhexachloroplatinat**

$PtCl_6(N.C_3H_7.iC_4H_9.iC_4H_9.iC_4H_9)_2$ . Schmelzp. 168° C.

Das Jodid dieser Base wurde von mir durch mehrstündiges Erhitzen von Triisobutylamin und Propyljodid auf ca. 490° C. erhalten.

**1. Modification: Regulär (Symmetriegrad unbekannt) (x).**

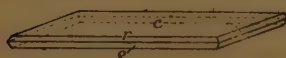
Spec. Gewicht 1,509 bei 16° C.

Krystalle dieser Modification, große Oktaëder, öfters mit untergeordnetem Hexaëder, erhält man regelmäßig durch Verdunstung der wässrigen Lösung bei ca. 44°—42° C.; bei Zimmertemperatur wandeln sich dieselben innerhalb 24 Stunden in die zweite Modification um, rascher noch bei ganz mäßigem Erwärmen, sodaß ihre obere Stabilitätsgrenze bei ca. 42°—47° C. liegen dürfte.

Spaltbarkeit unvollkommen bis deutlich nach {111}.

**2. (cc)-Modification: Mimetisch (pseudotetragonal).**

Fig. 35.



Ich erhielt die Krystalle derselben regelmäßig durch Abkühlung heißer wässriger Lösungen auf mittlere oder Zimmertemperatur. Es sind flache quadratische Täfelchen mit  $c\{001\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $q\{101\}$  und  $q\{011\}$  als Scheinflächen, s. Fig. 35. Sie bestehen durchwegs aus sich kreuzenden Lamellen nach {100} und {010}.

Beobachtet:

$$\begin{aligned}
 c : q &= (001) : (011) = 73^{\circ} 34' \\
 c : q &= (001) : (01\bar{1}) \quad 73 \quad 7 \\
 c : r &= (001) : (101) \quad 73 \quad 5 \\
 c : q &= (001) : (10\bar{1}) \quad 73 \quad 32
 \end{aligned}$$

Spaltbarkeit vollkommen nach  $c\{001\}$ . Diagonale Auslöschung.

3. (c)-Modification: Tetragonal. Bildet sich aus der zweiten durch Erhitzen auf  $49^{\circ}$ – $50^{\circ}$  C.; Rückumwandlung bei  $46^{\circ}$  C.

Mikrokrystallisation. Aus sehr heißer wässriger Lösung bilden sich eisblumenähnlich gewundene und gestrickte Aggregate; sie gehören der Modification (x) an. Bei sinkender Temperatur erscheinen die oben als dritte und als zweite (pseudotetragonale) beschriebene Modification (c) und (cc) entweder in dünneren quadratischen Blättchen oder rechtwinkligen Dreiecken als Hälften der Quadrate, auch in charakteristischen rechtwinklig gestrickten Formen, deren Zugehörigkeit zur zweiten und dritten Modification an den rechten Winkeln der Individuen zu erkennen ist. Die reguläre Modification wird beim allmählichen Sinken der Temperatur vom Rande her von der pseudotetragonalen entweder aufgezehrt, oder es werden ihre gestrickten Formen doppelbrechend unter Umwandlung in die pseudotetragonale Modification.

Mikrokrystallisationen bei  $46^{\circ}$  C. scheiden die reguläre Modification (x) in labilem Zustande aus; es sind spießförmige Nadeln, die wieder verschwinden, während die pseudotetragonale 2. (cc)-Modification an ihre Stelle tritt; sehr labil erscheint auch bisweilen die bei Methyltriisobutylaminchloroplatinat als erste (rhombische) beschriebene Modification (a) in langen stark doppelbrechenden, an beiden Enden spindelförmig zugespitzten Nadeln; auch die bei Äthyltriisobutylammoniumbromostannat als erste beschriebene ditetragonale Modification schied sich beim Abkühlen der Lösung von ca.  $25^{\circ}$  auf  $46^{\circ}$  C. aus; beide in so dünnen Nadeln, daß eine Untersuchung nicht möglich war.

Entmischungsvorgänge wie bei den nächsten niedrigeren und höheren Homologen habe ich hier nicht beobachtet.

#### Normalpropyltriisobutylammoniumhexachlorostannat



4. ( $\alpha$ ?)-Modification: Regulär, vielleicht pentagonikositetraëdrisch.

Spec. Gewicht 4,322 bei  $19^{\circ}$  C.

Ich erhielt die Modification aus Wasser durch Abkühlung auf Zimmertemperatur in großen Oktaëdern. Leider waren selbst durch die mannigfaltigsten Krystallisationsversuche keine Combinationsflächen zu erzielen.

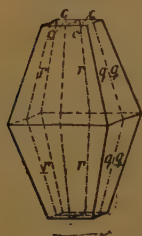
Spaltbarkeit vollkommen nach  $\{111\}$ .

## 2. (cc)-Modification: Mimetisch (pseudotetragonal).

Spec. Gewicht 1,348 bei 17° C.

Aus Wasser erhielt ich durch Abkühlung von ca. 40° auf 15° C. diese Modification in Pseudobipyramiden mit Abstumpfungen nach  $c\{001\}$ . Dieselben waren immer Vierlinge nach  $\{100\}$  und  $\{010\}$ . Jedes Vierlingsindividuum besitzt zahlreiche Lamellen nach eben diesen beiden Flächen, s. Fig. 36. Die Winkelmessungen stimmen infolge der zahlreichen Knickungen schlecht untereinander überein.

Fig. 36.



Beobachtet:

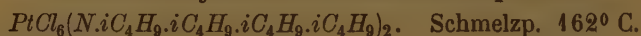
$$c : r = (001) : (101) = 73^\circ 24'$$

$$d : q = (101) : (011) \quad 85 \quad 2 \text{ ca.}$$

Spaltbarkeit vollkommen nach  $c\{001\}$ ; Axenebene diagonal.

Beim Erhitzen auf 46° C. werden die Krystalle optisch einaxig und tetragonal (c), und wandeln sich beim Abkühlen auf 41° C. wieder in die zweite Modification um, und zwar unter Zerfall in zwei sich kreuzende Lamellensysteme wie das entsprechende Chloroplatinat.

## Tetraisobutylammoniumhexachloroplatinat



Das Jodid dieser Base wurde von mir aus Triisobutylamin und Iso-butyljodid durch ca. sechsstündiges Erhitzen auf ca. 190° C. im zugeschmolzenen Rohre erhalten.

## 1. (d)-Modification: Monoklin prismatisch, pseudotetragonal.

$$a : b : c = 1,0179 : 1 : 2,5287; \quad \beta = 93^\circ 38\frac{1}{2}'.$$

Fig. 37.



Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich; die wässrige oder salzsaure Lösung entmischt sich beim Eindunsten. Erst nach Tage langem Stehen scheiden sich dann die Kryställchen dieser Modification aus. Die Krystalle wurden aus stark salzsaurer Lösung bei Zimmertemperatur erhalten.

Beobachtete Formen:  $q\{\bar{1}01\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $r\{101\}$ , s. Fig. 37. Die Krystalle sind immer dicktafelig nach  $q\{\bar{1}01\}$ ;  $c\{001\}$  ist oft stark ausgebildet; bisweilen kommen auch Verzerrungen nach einer Kante  $[\bar{1}01 : 011]$  vor. Die Flächen sind häufig geknickt.

Berechnet:

Beobachtet:

$c : q = (001) : (\bar{1}01) =$	—	$*71^\circ 44'$
$c : r = (001) : (101)$	—	$*64 \quad 58$
$c : q = (001) : (011)$	—	$*68 \quad 23$
$q : q = (\bar{1}01) : (011)$	$83^\circ 44\frac{1}{2}'$	$82 \quad 50$



Spaltbarkeit vollkommen nach  $q\{101\}$ . Auslöschung auf  $r\{101\}$  parallel der Diagonalen des von  $q\{011\}$  und  $q\{101\}$  gebildeten Rhombus. Beim Erhitzen beobachtete ich keine Umwandlung in eine andere Modification, sondern lediglich schwache Abnahme der Doppelbrechung.

## 2. Modification: Rhombisch oder monoklin.

$$a : b : c = 1,5204 : 1 : 0,9439.$$

Diese Modification schied sich neben der vorigen bei  $44^{\circ}$  C. aus; sie scheint aber, nach den Mikrokristallisationserscheinungen zu schließen, bei etwas höherer Temperatur, etwa  $20^{\circ}$  C., stabiler zu sein.

Die Krystalle sind entweder länglich lineal (s. Fig. 38), oder tafelig von quadratischem Umriss und pseudooktaëdrischem Habitus, s. Fig. 39. Die Flächenbeschaffenheit ließ manches zu wünschen übrig, sodaß die Winkel stark schwankten und das Krystallsystem

Fig. 38.

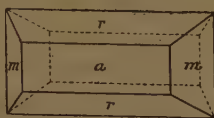
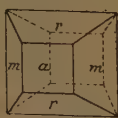


Fig. 39.



nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Die Berechnung erfolgte unter Annahme rhombischer Symmetrie. Auch das spezifische Gewicht konnte nicht bestimmt werden, da die Kryställchen immer mit solchen der vorigen Modification verwachsen waren.

Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $m\{110\}$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
$a : m = (100) : (110) =$	—	$*56^{\circ}40'$
$a : r = (100) : (101)$	—	$*58^{\circ}10'$
$m : r = (110) : (101)$	$73^{\circ}9'$	$73^{\circ}11'$

Spaltbarkeit konnte wegen zu geringer Größe nicht untersucht werden. Beim Erhitzen konnte ich an der ersten Modification keine Umwandlung beobachten.

Mikrokristallisation. Aus heißer wässriger Lösung scheiden sich zuerst zahlreiche stengelige Kryställchen aus, die, dem Anschein nach, tetragonal sind und mit der bei Äthyltriisobutylammoniumbromostannat beschriebenen ersten (b) ditetragonalen Modification correspondieren; kurze Zeit nach ihrer Abscheidung siedeln sich auf den Enden dieser Kryställchen zahlreiche haarpinselförmige büschelförmige Krystallaggregate an, die wahrscheinlich der gleichen Modification angehören; daneben erscheinen sehr labile reguläre Oktaëder, wahrscheinlich der Modification (x), die wieder aufgezehrt werden; bei gewöhnlicher Temperatur bilden sich dann noch die beiden oben beschriebenen Modificationen 1 und 2.

Auch Entmischungsvorgänge können an der wässrigen Lösung dieses Salzes regelmäßig beobachtet werden.

## II. Allgemeiner Teil.

In den nun folgenden Abschnitten soll die complicierte Architektur der vorliegenden polymorphen Gruppe von Homologen klargelegt werden. Es wird diese Aufgabe am besten gelöst werden können, wenn zuerst die gesetzmäßigen Beziehungen, die sich bei der Untersuchung der Schmelzpunkte, sowie der Umwandlungspunkte ergeben haben, dargestellt werden. Denn diese beiden bilden den leitenden Faden durch die Wirrnis so vieler verschiedener Modificationen, die von mir bei diesen Salzen aufgefunden werden konnten. Zwei Capitel über isomorphe Mischungsversuche und die topischen Axen, sowie das Verhältniß der alkylsubstituierten Salze zu den Natriumsalzen sollen den Schluß dieser Arbeit bilden.

### Die Schmelzpunkte der Chloroplatinate.

Die Glieder mit niedrigstem Molekulargewicht (Tetramethyl bis etwa Triäthylnormalpropylammoniumchloroplatinat) besitzen keine eigentlichen Schmelzpunkte, sondern zersetzen sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur unter teilweisem Schmelzen. Daher ist bei diesen Salzen der Zersetzungspunkt angegeben. Wenn auch derselbe nicht mit so wünschenswerter Genauigkeit bestimmt werden konnte, wie die Schmelzpunkte der höheren Glieder, so ergibt dennoch die Vergleichung beider in beiliegender Schmelzpunktstabelle folgendes:

Mit steigendem Molekulargewicht fallen im allgemeinen die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte. Das Absinken derselben ist aber ein sehr unregelmäßiges, da manchmal die Differenzen zwischen zwei benachbarten höheren Gliedern, wie z. B. Aethyltripropyl- und Tetrapropylsalz, größere sind als wie zwischen zwei niedrigen Salzen, z. B. Trimethylnormalpropyl- und Triäthylmethylammoniumchloroplatinat. Auch sonst treten öfters Schmelzpunktsanomalien auf. Bemerkenswert sind in dieser Hinsicht besonders Trimethylnormalbutyl- und Dimethyläthylpropylammoniumchloroplatinat. Während das mit ihnen metamere Triäthylmethylammoniumsalz einen wenn auch nur wenig niedrigeren Schmelzpunkt besitzt als das nächst niedrigere Homologe, steigt der Schmelzpunkt beider vorher genannter Salze wieder so stark an, daß z. B. Trimethylnormalbutylammoniumchloroplatinat den gleichen Schmelzpunkt hat wie das bedeutend niedrigere homologe Dimethyldiäthylammoniumchloroplatinat. Trimethylisobutyl- und Trimethylamylsalze haben ferner den gleichen Schmelzpunkt (220°) und bilden so ebenfalls eine Ausnahme.

Diese Anomalien sind jedenfalls auf die Bildung verschiedener Modificationen vor dem Schmelzen zurückzuführen, die zueinander im Verhältniß der Monotropie stehen.

Tabelle der Schmelzpunkte der Chloroplatinate der quaternären Ammoniumbasen.

Normal-Alkylrest	Zusammensetzung	Schmelzpunkt	Isoalkylrest	Zusammensetzung	Schmelzpunkt
Tetramethyl	$(N. CH_3. CH_3. CH_3. CH_3. CH_3)_2$	2780	—	—	—
Trimethyläthyl	$(N. CH_3. CH_3. CH_3. CH_3. C_2H_5)_2$	2660	—	—	—
Dimethyläthyl	$(N. CH_3. CH_3. CH_3. C_2H_5. C_2H_5)_2$	2590	—	$(N. CH_3. CH_3. CH_3. CH_3. iC_3H_7)_2$	2370
Trimethylnormalpropyl	$(N. CH_3. CH_3. CH_3. CH_3. C_3H_7)_2$	2520	Trimethylisopropyl	—	—
Triäthylmethyl	$(N. CH_3. C_2H_5. C_2H_5. C_2H_5. C_2H_5)_2$	2540	—	$(N. CH_3. CH_3. CH_3. iC_4H_9)_2$	2200
Trimethylnormalbutyl	$(N. CH_3. CH_3. CH_3. CH_3. C_4H_9)_2$	2590	Trimethylisobutyl	—	—
Dimethyläthylpropyl	$(N. CH_3. CH_3. C_2H_5. C_2H_5. C_3H_7)_2$	2560	—	$(N. CH_3. CH_3. CH_3. C_5H_{11})_2$	2200
Tetraäthyl	$(N. C_2H_5. C_2H_5. C_2H_5. C_2H_5)_2$	2500	{Trimethyläthylamyl	—	2200
Methyläthylpropyl	$(N. CH_3. C_2H_5. C_3H_7. C_3H_7)_2$	2500	{Trimethylisoamyl	—	—
Dimethyldipropyl	$(N. CH_3. CH_3. C_3H_7. C_3H_7)_2$	2350	—	—	—
Triäthylnormalpropyl	$(N. C_2H_5. C_2H_5. C_2H_5. C_3H_7)_2$	2280	—	—	—
Methyläthylidipropyl	$(N. CH_3. C_2H_5. C_3H_7. C_3H_7)_2$	2200	{Methyläthylpropylisobutyl	$(N. CH_3. C_3H_7. C_3H_7. iC_4H_9)_2$	2120—2430
Methyltripropyl	$(N. C_2H_5. C_2H_5. C_3H_7. C_3H_7)_2$	2200	{Triäthylisobutyl	$(N. C_2H_5. C_2H_5. C_3H_7. iC_4H_9)_2$	2150
Diäthylidipropyl	$(N. C_2H_5. C_2H_5. C_3H_7. C_4H_9)_2$	2200	—	—	—
Triäthylnormalbutyl	$(N. C_2H_5. C_3H_7. C_3H_7. C_3H_7)_2$	2120	Methyltriisobutyl	$(N. CH_3. iC_4H_9. iC_4H_9. iC_4H_9)_2$	1740
Aethyltripropyl	$(N. C_2H_5. C_3H_7. C_3H_7. C_3H_7)_2$	1980—1990	Aethyltriisobutyl	$(N. C_2H_5. iC_4H_9. iC_4H_9. iC_4H_9)_2$	1700
Tetrapropyl	$(N. C_3H_7. C_3H_7. C_3H_7. C_3H_7)_2$	—	Propyltriisobutyl	$(N. C_3H_7. iC_4H_9. iC_4H_9. iC_4H_9)_2$	1680
—	—	—	Tetraisobutyl	$(N. iC_4H_9. iC_4H_9. iC_4H_9. iC_4H_9)_2$	1620

Die im Verhältnis der Metamerie stehenden Salze haben teils gleiche Schmelzpunkte wie z. B. Methyltripropylammoniumchloroplatinat und seine Isomeren, oder das Tetraäthylsalz und seine Isomeren, teils sind die Schmelzpunkte verschieden, wie bei der isomeren Gruppe der Triäthylmethylverbindungen, eine Anomalie, die im vorausgehenden schon besprochen wurde.

Alle untersuchten Verbindungen mit Isoradicalen besitzen einen niedrigeren Schmelzpunkt als wie die normalen Glieder. Je kleiner das Molekulargewicht ist, in welches der Isoalkylrest eingeführt wird, umso beträchtlicher ist die Schmelzpunktserniedrigung gegenüber dem normalen Salz. Die Differenz der Schmelzpunkte von Trimethylnormalbutylammoniumchloroplatinat und der Isoverbindung beträgt z. B.  $39^{\circ}$  C., während in dem größeren Molekül von Triäthylnormalbutylammoniumchloroplatinat die Ersetzung des Butylalkyls durch Isobutyl nur noch eine Erniedrigung um  $5^{\circ}$  C. bewirkt.

### Die Umwandlungspunkte der Chloroplatinate.

Untersuchungen über gesetzmäßige Verschiebungen des Umwandlungspunktes zwischen zwei bestimmten Modificationen sind bisher in homologen Reihen organischer Salze nicht angestellt worden oder haben wenigstens kein exactes, durch Zahlen genau ausdrückbares Ergebnis geliefert. Der Grund davon ist ein doppelter: Einmal ist es mit Schwierigkeiten verbunden, in einer längeren Reihe von Homologen zwei bestimmte, im Verhältnis der Mono- oder Enantiotropie stehenden krystallographischen Modificationen bei allen Gliedern der Reihe als correspondierende zu erkennen. Zweitens werden die Temperaturgrenzen  $0^{\circ}$ — $400^{\circ}$  C., innerhalb welcher durch Krystallisation die eine oder andere der beiden ineinander überführbaren Modificationen durch die gewöhnlichen Krystallisationsmethoden aus Lösungen isoliert werden können, mit Erhöhung des Molekulargewichts zu rasch durchlaufen, oder es liegt der Umwandlungspunkt bei einzelnen Gliedern über dem Schmelzpunkte. Ebenso ist eine genaue Constatierung des Umwandlungspunktes erschwert oder ausgeschlossen, wenn dieselbe mehr oder minder tief unter  $0^{\circ}$  C. gelegen ist.

Sämtliche untersuchten, in nebenstehender Tabelle aufgeführten Chloroplatinate besitzen sechs reguläre Modificationen und ebenso viele pseudoreguläre, aus denen die ersteren bei steigender Temperatur enantiotrop entstehen. Die bei jedem Salz der relativ niedrigsten Temperatur entsprechende ist Regulär ( $\chi$ ) ohne deutliche Spaltbarkeit. Es folgen dann Pseudoregulär ( $\alpha\alpha$ ) und Regulär ( $\alpha$ ) mit dyakisdodekaëdrischer Symmetrie, Pseudoregulär ( $\beta\beta$ ) und Regulär ( $\beta$ ) der tetraëdrisch-pentagondodekaëdrischen Klasse, weiter Pseudoregulär ( $\gamma\gamma$ ) und Regulär ( $\gamma$ ) = dyakisdodekaëdrisch, dann Pseudoregulär ( $\delta\delta$ ) und Regulär ( $\delta$ ) = hexakistetraëdrisch und schließ-



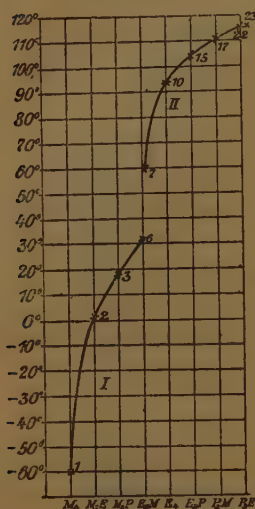
Tabelle der Umwandlungspunkte  
der verschiedenen regulären und pseudoregulären  
Modificationen.

Chloroplatinate von		Reguläre Modification	Untere Grenze derselben (Umwandlungspunkt)
1.	Tetramethylammonium	$\varepsilon$	— 580° C.
2.	Trimethyläthylammonium	$\varepsilon$	+ 20° C.
3.	Trimethylnormalpropylammonium	$\varepsilon$ . . . . .	+ 170° C. ca.
		$\delta$ . . . . .	bei tieferen Temperaturen
4.	Trimethylisopropylammonium	$\gamma$ . . . . .	+ 140° C. (obere Grenze)
5.	Dimethyldiäthylammonium	$\delta$ . . . . .	+ 760° C.
6.	Methyltriäthylammonium	$\varepsilon$	+ 320° C.
7.	Trimethylnormalbutylammonium	$\delta$ . . . . .	ca. 600° C.
		$\gamma$ . . . . .	unter 00° C.
8.	Trimethylisobutylammonium	$\delta$ . . . . .	1670° C.
		$\gamma$ . . . . .	bei mittlerer Temperatur
9.	Dimethyläthylnormalpropylammonium	$\varepsilon$	+ 1030° C.
10.	Tetraäthylammonium	$\delta$ . . . . .	+ 950° C.
11.	Trimethylisoamylammonium	—	—
12.	Trimethylactivamylammonium	—	—
13.	Methyldiäthylnormalpropylammonium	$\gamma$ . . . . .	780—790° C.
14.	Dimethyldipropylammonium	$\delta$ . . . . .	+ 2240° C.
15.	Triäthylnormalpropylammonium	$\delta$ . . . . .	+ 1040° C.
16.	Methyläthyldipropylammonium	$\delta$	+ 1080° C.
		$\varepsilon$ . . . . .	1970° C.
17.	Methylnormaltripropylammonium	$\delta$ . . . . .	1120—1150° C.
		$\gamma$ . . . . .	ca. 500—600° C.
18.	Triäthylnormalbutylammonium	$\gamma$ . . . . .	bei ca. 600° C.
		$\beta$ . . . . .	etwas unter 00° C.
19.	Triäthylisobutylammonium	$\gamma$ . . . . .	bei mittlerer Temperatur
20.	Diäthyldipropylammonium	$\delta$ . . . . .	1010° C.
21.	Methyläthylnormalpropylisobutylammonium	$\delta$ . . . . .	+ 1730° C.
		$\gamma$ . . . . .	ca. 750° C.
		$\beta$ . . . . .	+ 290° C.
		$\delta$	1160° C.
22.	Aethyltripropylammonium	$\gamma$	600—700° C.
		$\beta$	unter 00° C.
23.	Tetrapropylammonium	$\beta$	ca. 850° C.
24.	Tripropylnormalbutylammonium	$\beta$	ca. 800—900° C.
25.	Methyltriisobutylammonium	$\alpha$	ca. 150° C.
26.	Aethyltriisobutylammonium	$\alpha$	ca. 150° C.
27.	Normalpropyltriisobutylammonium	$\alpha$ . . . . .	bei mittler. bis höher. Temperatur
		$x$ . . . . .	stabil von unter 00° C. bis ca. 120° C.
28.	Tetraisobutylammonium	$x$	bei mittlerer Temperatur

lich, der relativ höchsten Temperaturlage entsprechend, Pseudoregulär ( $\varepsilon\varepsilon$ ) und Regulär ( $\varepsilon$ ) = hexakisoktaëdrisch. Diese letzten fünf regulären Modificationen besitzen durchweg vollkommene Spaltbarkeit nach {111}; es kommt ihnen also das gleiche oktaëdrische Raumgitter zu, während die Punktsysteme verschieden sind, wie die verschiedene Symmetrie beweist. Bei den fünf Pseudoregulären sind die Structuren analog.

Die Tabelle zeigt nun ohne weiteres, daß mit Zunahme des Molekulargewichtes eine Erhöhung der Umwandlungspunkte dieser Modificationen erfolgt und deren Stabilitätsgebiete nach immer höheren Temperaturen verlagert werden.

Fig. 40.



Curve der unteren Umwandlungspunkte der hexakisoktaëdrischen (I) und hexakis-tetraëdrischen Modification (II) bei den Chloroplatinaten.

ner Modificationen (gleichgültig ob regulär oder nicht regulär) sich erhöhen.

Die Correlation zwischen Schmelz- und Umwandlungspunkten tritt noch deutlicher hervor bei einer Vergleichung der isomeren Salze mit ihren normalen Homologen, wobei sich als allgemeine Regel ergab, daß die Umwandlungspunkte correspondierender Modificationen bei den isomeren Salzen mit Isoalkylen durchgängig bedeutend höher liegen als bei denjenigen mit durchweg normalen Alkylen. Selbst der Eintritt von nur je einem Isoalkyl statt des normalen bewirkt schon starke Erhöhungen. (Vergl. die Salzpaare 3 und 4 oder 7 und 8.)

Es läßt sich diese Tatsache folgendermaßen formulieren: Bei zwei isomeren Salzen hat dasjenige mit einem oder mehreren Isoalkylen niedrigere Schmelz- und höhere Umwandlungspunkte correspondierender Modificationen als das Salz mit normalen Alkylen. Bei den Homologen mit niedrigstem Molekulargewicht sind die Differenzen sehr bedeutende, bei den Gliedern mit hohem Molekulargewicht zwar etwas geringer, immerhin aber noch sehr merkliche.

Die Umwandlungspunkte correspondierender Modificationen liegen bei

lagert werden. Deutlicher ergibt sich dieses noch für die regulären Modificationen  $\varepsilon$  und  $\delta$  aus der Curve Fig. 40, in welche die Umwandlungspunkte derselben gegen  $\varepsilon\varepsilon$  und  $\delta\delta$  bei den Salzen 1, 2, 3, 6, 7, 10, 15, 17, 22, 23 eingetragen sind. Aus der Curve ergibt sich ferner, daß die Differenzen der Umwandlungspunkte zwischen zwei benachbarten Gliedern mit niedrigstem Molekulargewichte am größten, zwischen den höheren Gliedern dagegen bedeutend geringer sind.

Es läßt sich nun auf Grund der Bestimmungen folgender Satz aufstellen: Die Umwandlungspunkte der Chloroplatinate des tetraalkylierten Ammoniums verhalten sich umgekehrt wie ihre Schmelzpunkte. Mit Zunahme des Molekulargewichtes sinken die Schmelzpunkte, während die Umwandlungspunkte sämtlicher aufgefundenen

den im Verhältnis der Metamerie stehenden Gliedern, selbst wenn sie durchgängig nur normale Alkyle enthalten, dennoch verschieden hoch. Die Differenzen können sehr groß sein, sogar bei Gliedern mit höherem Molekulargewicht. Um diese Verhältnisse zu klären und zugleich die zugrunde liegende Ursache aufzufinden, war es vor allem notwendig, Punktsystem und Raumgitter der bei diesen Salzen makroskopisch nur in Oktaëdern bzw. Pseudooktaëdern erhältlichen Krystallisationen genau und zuverlässig zu bestimmen, um sie mit Sicherheit den Modificationen  $\alpha$ ,  $\beta$  . . . . , zuteilen zu können, was keine kleine Aufgabe war, aber mit Hilfe der Mikrokrystallisationsmethode zuverlässig erreicht wurde.

Es ergab sich nun bei diesen langwierigen Untersuchungen folgendes, und zwar ausnahmslos bei sämtlichen Metameren. Die metameren Glieder, in deren Ammoniumgruppen je drei gleiche Alkyle sitzen, während das vierte nur wenig höher ist, als diese drei, haben je nach Größe des Moleküls einen mehr oder minder höheren Umwandlungspunkt als das nächst niedrigere Homologe mit je vier gleichen Alkylen. (Vergl. z. B. Salz 1—3, 10 und 15.) Salze mit drei gleichen Alkylen, deren viertes an Masse bedeutend größer ist als die drei gleichen, z. B. im Triäthylnormalbutylammoniumchloroplatinat, haben höhere Umwandlungspunkte als metamere mit ebenfalls drei gleichen Alkylen, deren viertes kleiner oder nur sehr wenig größer ist als die drei gleichen Alkyle. (Vgl. 17 und 18 oder 6 und 7.) Die Salze, in deren zwei Ammoniumgruppen nur je ein Paar gleicher Alkyle sitzt, während die beiden übrigen verschieden sind oder wieder ein Paar bilden, haben ausnahmslos höhere, meist sogar bedeutend höhere Umwandlungspunkte, als die metameren Salze mit annähernd gleich großen Alkylen, wobei drei gleiche in das Ammonium substituiert sind. (Vergl. z. B. Salz 3 und 5, 6 und 9, 15 und 16, 17 und 20.) Ist das eine Alkylpaar an Masse bedeutend geringer oder größer als das zweite Alkylpaar oder als die beiden übrigen verschiedenen Alkyle zusammen, so treten wie bei den Salzen mit drei gleichen Alkylen, deren viertes an Masse den drei gleichen mehr oder minder gleich oder überlegen ist, noch weitere Erhöhungen auf. (Vergl. z. B. Salz 5, 10 und 14.)

Der Grund für dieses auffällige Verhalten der Metameren ist durchgängig in dem größeren oder geringeren Symmetriegrade der Moleküle dieser Salze zu suchen. Das größt mögliche Maß von Symmetrie besitzen die Salze mit vier gleichen Alkylen, z. B. Tetramethylammoniumchloroplatinat. Etwas geringer wird die Symmetrie sein bei dem nächst höheren Homologen, dem Trimethyläthylammoniumsalz; größeres Molekulargewicht und verringerte Symmetrie des Moleküles wirken zusammen hier auf die Umwandlungspunkte erhöhend ein. Ist nun das vierte Radical sehr groß, wie z. B. im Trimethylnormalbutylammoniumchloroplatinat, wo das Molekulargewicht des Butylradicals dasjenige der drei Methylalkyle zusammen

noch überwiegt, so muß neben der Steigerung der Umwandlungspunkte durch die Vergrößerung des Molekulargewichtes auch noch eine Erhöhung eintreten infolge der verringerten Symmetrie des Moleküles, das offenbar viel weniger symmetrischer ist, als dasjenige des metameren Methyltriäthylammoniumsalzes, weshalb wir auch bei letzterem die Stabilitätsgebiete tiefer gelagert finden als beim ersteren.

Noch geringer wird nun die Symmetrie des Moleküles werden müssen, wenn nur zwei Alkyle gleich sind, oder wenn zwar zwei gleiche Alkylpaare vorhanden, aber an Masse sehr verschieden sind, wie z. B. im Dimethyldipropylammoniumchloroplatinat, wo wir deshalb auch den Umwandlungspunkt sehr stark erhöht finden ( $224^{\circ}$  C.) gegenüber demjenigen der correspondierenden Modification des Dimethyldiäthylammoniumchloroplatinates ( $+76^{\circ}$  C.).

Es wird nun ohne weiteres klar, warum die Isomeren mit Isoalkylen höhere Umwandlungspunkte haben, als die normalen Salze. Denn der Eintritt eines Alkyls mit verzweigter Kette neben drei Alkylen mit unverzweigter oder gerader Kette muß ohne weiteres die Symmetrie solcher Moleküle verringern. Mag auch bei den Isoradicalen die Symmetrie derselben noch bis zu einem gewissen Grade geblieben sein, so wird sie bei den secundären, tertiären und folgenden Isoradicalen immer geringer; deshalb auch die Erscheinung, daß hier ganz fremde Modificationen auftreten, die infolge der starken Erhöhung der Umwandlungspunkte in das Krystallisationsgebiet zwischen  $0^{\circ}$  und  $400^{\circ}$  C. heraufgerückt sind, während sie bei den normalen Salzen ihr Stabilitätsgebiet weit unter  $0^{\circ}$  C. besitzen.

Es lassen sich nun auf Grund der genauestens beobachteten Verhältnisse folgende zwei allgemeine Sätze aufstellen: 1) Die correspondierenden Punktsysteme zweier oder mehrerer iso- und metamerer Salze haben einen umso höheren Umwandlungspunkt, bei welchem sie in das höher symmetrische analoge Punktsystem übergehen, je geringer die Symmetrie des dem Punktsystem entsprechenden Moleküles ist. Mit anderen Worten: Von zwei oder mehreren correspondierenden Punktsystemen iso- und metamerer Salze erfordert dasjenige die größte Wärme = Energiezufuhr behufs Überführung in das höher symmetrische analoge System, welches die geringste Symmetrie des Moleküles besitzt. 2) Die Temperaturlage der verschiedenen Modificationen ist abhängig von zwei Factoren, nämlich dem Molekulargewicht und der Symmetrie des Moleküles, wobei bald der eine, bald der andere Factor Dominante oder lediglich Componente sein kann, je nach der Zusammensetzung des Moleküls. Im folgenden Capitel werden diese Sätze ausnahmslos bei allen untersuchten Salzen sich als zu Recht bestehend erweisen.



Es drängt sich nun als Consequenz des ersten Satzes die Frage auf, ob nicht von correspondierenden Modificationen zweier oder mehrerer Meta- bzw. Isomeren diejenige des weniger symmetrischen Moleküles auch geringere krystallographische Symmetrie oder wenigstens größere Abweichungen in den Winkeln besitze. Diesbezügliche Versuche sind schon angestellt worden, aber mit widersprechenden Resultaten, was seinen Grund darin hat, daß zum Teil nicht correspondierende Modificationen bzw. Punktsysteme verglichen wurden, und zum Teil correspondierende Modificationen nicht bei analogen Temperaturbedingungen untersucht wurden. Die an diesen Salzen nachgewiesene Tatsache der starken Verlagerung und Verschiebung der Stabilitätsgebiete je nach dem Grade der Symmetrie des Moleküles fordert aber bei metameren Salzen unbedingt eine Vergleichung der correspondierenden Modificationen auf ihren Symmetriegrad, die bei analogen Temperaturen, also z. B. bei gleichen Temperaturpunkten vom Umwandlungspunkt abwärts gerechnet, zu erfolgen hat. Wenn eine solche Vergleichung hier unterblieben ist, so hat das zwei Gründe, nämlich den Mangel eines Goniometers mit Heizvorrichtung und zweitens die große Mühe, welche die Durchmessung mehrerer Modificationen durch ein großes Temperaturintervall erfordert und so den Rahmen dieser ohnehin außerordentlich viel Arbeit und Zeit erfordernden Untersuchung überschritten hätte. Es möge aber hier bemerkt sein, daß bei der Erhitzung und Abkühlung der untersuchten nicht regulären Modificationen zwecks Bestimmung ihrer Umwandlungspunkte wie die Specialbeschreibung ausweist, fast regelmäßig Symmetrieveränderungen mittels Zwillingslamellenbildungen constatirt werden konnten, sodaß die Vergleichung bei analogen Temperaturen dringend geboten erscheint.

Bisweilen findet ein Oscillieren der Umwandlungspunkte correspondierender Modificationen innerhalb der ganzen Reihe statt. Es ist nämlich zu beobachten, daß der Umwandlungspunkt eines Salzes mit niedrigerem Molekulargewicht höher liegt, als beim nächst höheren Homologen mit höherem Molekulargewicht. In diesem Falle hat immer das Salz mit niedrigerem Molekulargewicht ein weniger symmetrisches Molekül, entsprechend den vorher aufgeführten Sätzen (vergl. z. B. Salz 14 und 15). Da ein solches Oscillieren, z. B. der Schmelzpunkte, auch in anderen homologen Reihen, z. B. bei den einbasischen Fettsäuren beobachtet wird, möge es erlaubt sein, die Vermutung auszusprechen, daß vielleicht auch hier die abwechselnde höhere und geringere Symmetrie des Moleküles die zu Grunde liegende Ursache sein kann. Ist die Zahl  $n$ , welche die Anzahl der C-Atome in der Kette bezeichnet, eine gerade Zahl, so läßt sich die Kette in die zwei Teilketten mit je  $\frac{n}{2}$  C-Atomen teilen; ist dagegen die Zahl der C-Atome ungerade, so zerfällt sie in zwei Teilketten, von denen die eine  $\frac{n-1}{2}$  C-Atome

hat, die andere  $\frac{n+1}{2}$  C-Atome. Dabei kann noch ganz abgesehen werden davon, daß die beiden Teilketten an und für sich schon ungleich sind wegen des Auftretens der Carboxylgruppe am einen Ende und der Methylgruppe am anderen. Denn diese sind constante Bestandteile der beiden Teilketten.

Vielleicht erstreckt sich die an den Chloroplatinaten nachgewiesene Correlation zwischen Schmelzpunkten und Umwandlungspunkten auch auf andere homologe Reihen, z. B. die Salze der Fettsäuren, sodaß auch hier dieses Oscillieren der Umwandlungspunkte zu beobachten ist.

Es wird nach den obigen Resultaten nun auch klar, daß man bei Substitutionen des Wasserstoffes des Ammoniums durch ein Phenylradical neben drei niedrigeren Alkylen wie Methyl und Aethyl keine mit den übrigen Metameren correspondierende Modificationen erwarten darf, da starke Erhöhung des Molekulargewichtes durch Einführung eines Phenylradicales und sehr starke Verringerung der Symmetrie des Moleküles zusammenwirken müssen, um die Stabilitätsgebiete der Modificationen eines solchen Salzes außerordentlich zu erhöhen. Substituiert man dagegen ein Phenyl neben drei Butyl- oder Amylalkylen, so hat man begründete Aussicht, correspondierende Modificationen aus der Reihe zu bekommen. Bei unseren Salzen wird es indessen wegen der Entmischungsvorgänge, die bei den höher molekularen Chloroplatinaten einsetzen, voraussichtlich Schwierigkeiten in der Krystallisation geben.

#### Übersicht über den polymorphen Aufbau der Tetraalkylammoniumchloroplatinate usw.

Diese Salze, die sich vom Platinsalmiak durch Substitution der Wasserstoffe des Ammoniums mittels Alkyl ableiten, spiegeln die Polymorphie derselben wieder. Ammoniumchloroplatinat existiert, soweit es bis jetzt untersucht ist, in drei Modificationen: nämlich von wenigen Graden unter 0° C. bis zu hohen Temperaturen erstreckt sich das Stabilitätsgebiet der hexakisoktaëdrischen Modification ( $\epsilon$ ), die unter 0° C. sich in eine pseudoreguläre ( $\epsilon\epsilon$ ) enantiotrop umwandelt, welch letztere selbst wieder bei sehr tiefen Temperaturen enantiotrop in die hexakistetraëdrische ( $\delta$ ) überführt werden kann. Jedenfalls würde es durch sehr starke Abkühlung von ( $\delta$ ) gelingen auch noch die pseudoreguläre ( $\delta\delta$ ) nachzuweisen. Die noch tieferen Temperaturlagen entsprechenden dyakis- bzw. pseudodyakisdodekaëdrischen Modificationen ( $\gamma$ ) und ( $\gamma\gamma$ ), sowie ( $\beta$ ) und ( $\alpha$ ) und ( $\alpha\alpha$ ), werden sich kaum durch Abkühlung gewinnen lassen, da sie nach meinen an den Chloroplatinaten gemachten Erfahrungen zu ( $\delta\delta$ ), ( $\delta$ ), ( $\epsilon\epsilon$ ) und ( $\epsilon$ ) nicht im Verhältnis der Enantiotropie stehen. Die Modificationen ( $\delta$ ) und ( $\epsilon$ ) besitzen nun, da sie vollkommen nach {111} spalten, dasselbe Raumgitter, nur ihre Punktsysteme sind verschieden.

Nach dem auf den vorigen Seiten entwickelten Gesetze der Erhöhung der Umwandlungspunkte und der Verschiebung der Stabilitätsgebiete nach oben, die bei fortschreitender Substitution durch höhere Alkyle erfolgt, werden nun alle diese Modificationen des Platinsalmiaks an den ersten Homologen nach und nach in das Temperaturgebiet von  $0^{\circ}$  C. bis höhere Temperatur heraufrücken, wo sie durch Krystallisation aus wässriger Lösung gewonnen werden können; am einzelnen Salze aber werden wir jeweils immer nur einen Ausschnitt aus der ganzen Reihe beobachten können, nämlich diejenigen Modificationen, deren Stabilitätsgebiet gerade in die Grenzen von ca.  $0^{\circ}$ — $100^{\circ}$ — $200^{\circ}$  C. fällt.

Das niedrigste Glied der ganzen Reihe Tetramethylammoniumhexachloroplatinat besitzt wie Platinsälmiak bei gewöhnlicher Temperatur eine hexakisoktaëdrische, nach {111} vollkommen spaltbare Modification. Sehr wichtig ist die Tatsache, daß die Ersetzung der acht *H*-Atome durch acht  $\text{CH}_3$ -Gruppen das Stabilitätsgebiet dieser Modification nach unten verschoben hat. Denn während die untere Grenze dieser regulären Modification ( $\epsilon$ ) gegen Pseudoregulär ( $\epsilon\epsilon$ ) beim Platinsalmiak nur wenig unter  $0^{\circ}$  C. gelegen ist, liegt sie beim Tetramethylammoniumsalz bei  $-58^{\circ}$  C., sodaß die Verschiebung nach unten hier mindestens  $50^{\circ}$  C. beträgt. Tetramethylammoniumhexachlorostannat, -bromoplatinat und -stannat sind mit dem Chloroplatinat isomorph und krystallisieren ebenfalls in Oktaëdern der gleichen Modification, die sich bei tieferen Temperaturen in die pseudoreguläre ( $\epsilon\epsilon$ ) enantiotrop umwandelt; der Umwandlungspunkt wurde von mir noch nicht bestimmt.

Trimethyläthylammoniumhexachloroplatinat und -stannat besitzen ebenfalls zwei im Verhältnis der Enantiotropie stehende Modificationen wie die Tetramethylammoniumsalze, nämlich Pseudoregulär ( $\epsilon\epsilon$ ) und Regulär ( $\epsilon$ ); der Umwandlungspunkt ist aber entsprechend dem höheren Molekulargewicht erhöht und liegt bei beiden Salzen bei  $+2^{\circ}$  C. Beim Bromoplatinat und -stannat ist der Umwandlungspunkt noch nicht bestimmt.

Das nächst höhere homologe Trimethylnormalpropylammoniumhexachloroplatinat krystallisiert bei ca.  $120^{\circ}$  C. aus Wasser bereits in mimetischen Pseudooktaëdern der Modification ( $\epsilon\epsilon$ ), die sich bei ca.  $170^{\circ}$  C. in reguläre Oktaëder mit vollkommener Spaltbarkeit nach {111} umwandeln, weshalb diese Modification durch Abkühlung aus heißem Wasser leicht erhalten wird. Entsprechend der Erhöhung der Umwandlungspunkte von ( $\epsilon\epsilon$ ) in ( $\epsilon$ ) sind auch die Umwandlungspunkte der tiefer gelegenen Modificationen nach oben gerückt, sodaß ich durch Abkühlung in flüssiger Luft eine Umwandlung von Pseudoregulär ( $\epsilon\epsilon$ ) in die hexakistetraëdrische Modification ( $\delta$ ) und bei noch stärkerer Abkühlung eine solche von ( $\delta$ ) in die tiefer gelegene pseudoreguläre Modification ( $\delta\delta$ ) erzielen konnte, sodaß es möglich sein wird, diese Umwandlungspunkte später genau zu bestimmen.



Eine genaue Bestimmung der Lage dieser Umwandlungspunkte bei den Trimethyläthyl- und Trimethylnormalpropylammoniumsalzen, sowie des Platinsalmiaks wäre interessant, weil dabei der Temperaturumfang der hexakistetraëdrischen Modification ( $\delta$ ) und der pseudoregulären Modification ( $\epsilon\epsilon$ ) ermittelt würde, und da die Umwandlungspunkte dieser Salze nur sehr wenig höher als die entsprechenden des Platinsalmiaks liegen, zugleich ein Vergleich derselben ermöglicht würde. — Bei dem Trimethylnormalpropylammoniumhexachlorostannat liegt die Grenze zwischen Pseudoregulär ( $\epsilon\epsilon$ ) und Regulär ( $\epsilon$ ) etwas höher als bei dem Chloroplatinat, nämlich bei  $20^{\circ}$ — $22^{\circ}$  C.

Die krystallographischen Verhältnisse des isomeren Trimethylisopropylammoniumhexachloroplatinates lassen, aber nur scheinbar, keine näheren Beziehungen zu denen der normalen Verbindung erkennen. Sie werden aber sofort verständlich, wenn man die auf S. 588 von mir bewiesene Tatsache berücksichtigt, daß in dieser homologen Reihe der Erniedrigung des Schmelzpunktes bei den Isomeren eine Erhöhung der Umwandlungspunkte, bezw. Verschiebung der Stabilitätsgebiete der Modificationen nach oben entspricht. Der Schmelzpunkt der normalen Verbindung liegt bei  $252^{\circ}$  C., derjenige der isomeren bei  $237^{\circ}$  C. Dieser sehr beträchtlichen Schmelzpunktsdifferenz ist es zuzuschreiben, daß Regulär ( $\epsilon$ ) und ( $\delta$ ) bei diesem Isomeren bereits mit ihrem Gebiete über  $400^{\circ}$  C. hinaufgerückt sind, während die tiefer gelegene Modification Regulär ( $\gamma$ ) mit dem oberen Ende ihres Gebietes über  $0^{\circ}$  C. erscheint. Denn ich erhielt dieselbe bei  $44^{\circ}$  C. aus Wasser; sie wandelt sich aber beim Erwärmen über diese Temperatur sofort in eine zweite rhombisch-pseudohexagonale um, welche bei Zimmertemperatur und darüber die stabile Form darstellt, und deren Elemente bestimmt werden konnten.

Metamer mit den zuletzt genannten ist das Dimethyldiäthylammoniumhexachloroplatinat und seine Isomorphen. Diese Verbindung ist das niedrigste Homologe, welches im Ammonium zwei gleiche Alkylpaare besitzt; die Symmetrie des Moleküls wird also niedriger sein als im metameren Trimethylnormalpropylammoniumsalz. Die Wirkung der geringeren Symmetrie äußert sich in Verschiebung der Stabilitätsbezirke nach höheren Temperaturlagen insofern, als die beim Trimethylnormalpropylammoniumchloroplatinat unter  $0^{\circ}$  C. gelegenen Gebiete der hexakistetraëdrischen Modification ( $\delta$ ) und Pseudoregulär ( $\delta\delta$ ) über  $0^{\circ}$  C. heraufgerückt sind; und zwar liegt die untere Grenze von ( $\delta$ ) bei  $76^{\circ}$  C., von wo abwärts sich der Stabilitätsbereich von ( $\delta\delta$ ) ausdehnt. Bei starker Abkühlung der letzteren erhielt ich die Modification Regulär ( $\gamma$ ) nicht, ein Beweis, daß ( $\delta\delta$ ) und Regulär ( $\gamma$ ) nicht im Verhältnis der Enantiotropie stehen. Daß ( $\delta\delta$ ), welches beim Chloroplatinat tetragonal-skalenoëdrisch bei gewöhnlicher Temperatur krystallisiert, bei tieferen Temperaturen niedrigere Symmetrie besitzt und mimetisch ist, ergibt sich einerseits aus dem Verhalten bei starker Abkühlung,



wobei Spuren von Zwillingslamellen auftreten, andererseits aus dem Verhalten des isomorphen Chlorostannates, -bromoplatinates und -bromostannates, bei denen die Gebiete des mimetischen Zustandes von ( $\delta\delta$ ) etwas höher liegen als beim Chloroplatinat.

Bei Dimethyldiäthylammoniumhexabromoplatinat und -stannat konnte überdies noch eine weitere, monoklin-sphenoidische Modification in meßbaren Krystallen aus warmer Lösung erhalten werden, die wie ( $\delta\delta$ ) beim Bromostannat sich bei  $66^{\circ}$  C. in die hexakistetraëdrische ( $\delta$ ) umwandelt; beim Bromoplatinat erfolgt die Umwandlung der monoklin-sphenoidischen bei  $76^{\circ}$  C., während die pseudoreguläre ( $\delta\delta$ ) schon bei  $73^{\circ}$  C. regulär wird.

Methyltriäthylammoniumhexachloroplatinat ist symmetrischer als die vorigen Salze der Base Dimethyldiäthylammonium, da in ihm sechs gleiche Radicale enthalten sind. Die Steigerung des Umwandlungspunktes ist daher, trotzdem es ein höheres Molekulargewicht hat als die Dimethyldiäthylammoniumsalze, eine bedeutend geringere. Es krystallisiert aus Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in pseudoregulären mimetischen Oktaëdern mit nahezu kubischen Winkeln der Modification ( $\varepsilon\varepsilon$ ) und wandelt sich in Regulär ( $\varepsilon$ ) bei  $32^{\circ}$  C. um. Die gleichen Modificationen erscheinen am Chlorostannat (Umwandlungspunkt  $36^{\circ}$  C.), Bromoplatinat (Umwandlungspunkt  $32^{\circ}$  C.) und Bromostannat (Umwandlungspunkt  $22^{\circ}$  C.).

Isomer bzw. metamer mit den Methyltriäthylammoniumsalzen sind die Trimethyliso- und Trimethylnormalbutylammoniumchloroplatinate. Dieselben bieten ein hochinteressantes Beispiel für die symmetrieverringende und den Umwandlungspunkt erhöhende Wirkung einer langen Seitenkette neben drei kleinen Radicalen im Ammonium. Durch diese Symmetrierniedrigungen werden die Stabilitätsgebiete so stark nach oben verschoben, daß beim Trimethylnormalbutylammoniumhexachloroplatinat schon die gleiche Modification Regulär ( $\gamma$ ) über  $0^{\circ}$  C. heraufrückt, die erst bei dem symmetrischeren und höher molekularen Methyltripropylammoniumchloroplatinat über  $0^{\circ}$  C. erscheint. Trimethylnormalbutylammoniumhexachloroplatinat krystallisiert nämlich von ca.  $50^{\circ}$  C. abwärts in regulären Oktaëdern der dyakisdodekaëdrischen Modification ( $\gamma$ ), aus heißem Wasser dagegen in Tetraëdern der Modification ( $\delta$ ). Trimethylnormalbutylammoniumhexachlorostannat zeigt die gleichen Modificationen. Regulär ( $\gamma$ ), das hier zum Teil anormale Doppelbrechung hat, wird bei  $190^{\circ}$  C. einfachbrechend; wahrscheinlich bildet sich hierbei Regulär ( $\varepsilon$ ), also die hexakisoktaëdrische Modification, sodaß also die Erhöhung des Umwandlungspunktes dieser Modification ( $\varepsilon$ ) gegenüber dem correspondierenden bei Methyltriäthylammoniumchlorostannat (Umwandlungspunkt  $36^{\circ}$  C.) ca.  $154^{\circ}$  C. betragen dürfte. Eine noch stärkere Steigerung zeigt sich beim isomeren Trimethylisobutylammoniumhexachloroplatinat, da hier die umwandlungspunktserhöhende Wirkung eines Isoradicales sich mit der Wirkung

der langen Butylkette summiert. Dementsprechend ist Regulär ( $\gamma$ ) nur noch aus ganz heißer wässriger Lösung zu erhalten, während bei gewöhnlicher Temperatur bereits die zugehörige pseudoreguläre Modification ( $\gamma\gamma$ ), die bis 66° C. stabil ist, auftritt. Regulär ( $\delta$ ) ist noch höher hinaufgeschoben, da es erst von 167° C. an stabil ist. Von mittlerer bis zu gewöhnlicher Temperatur scheidet sich bei dieser Verbindung eine trikline, stark nach mehreren Flächen verzwilligte Modification ab, deren Elemente nicht zu ermitteln waren. Sie geht bei 167° C. in die reguläre Modification ( $\delta$ ) über.

Bei dem ebenfalls metameren Dimethyläthylnormalpropylammoniumhexachloroplatinat ist zwar die Differenz in der Größe der verschiedenen Radicale des Ammoniums nicht so stark, wie bei den Trimethylbutylsalzen, immerhin ist die Symmetrie des Moleküls geringer als bei den metameren Methyltriäthylverbindungen, da im Ammonium nur zwei gleiche Radicale enthalten sind. Dementsprechend ist die Erhöhung der Umwandlungspunkte zwar stärker als bei den Methyltriäthylverbindungen, aber schwächer als bei den Trimethylbutylsalzen. Denn die Verbindung krystallisiert aus Wasser in mimetischen Kryställchen der Modification »Pseudoregulär ( $\epsilon$ )«, der Umwandlungspunkt liegt aber höher, als bei dem Methyltriäthylammoniumchloroplatinat (Umwandlungspunkt 32° C.), nämlich bei 103° C. (Rückumwandlung bei 90° C.). Bei Dimethyläthylnormalpropylammoniumhexachlorostannat liegt derselbe bei 104° C. (Rückumwandlung infolge Unterkühlung bei 70° C. unter Lamellenbildung).

Das nächste höhere Homologe ist Tetraäthylammoniumhexachloroplatinat, zwischen 0° und 100° C. in mimetischen pseudoregulären Kubooktaëdern und Kubotetraëdern krystallisierend, die der Modification »Pseudoregulär ( $\delta\delta$ )« angehören. Bei 95° C. gehen sie in die entsprechenden regulären Formen der Modification ( $\delta$ ) über. Mit steigendem Molekulargewicht hat also hier wieder gegenüber dem vorausgehenden Methyltriäthylammoniumsalz eine Verschiebung der Stabilitätsgebiete nach oben stattgefunden, die sich darin kundgibt, daß die pseudoheksakistetraëdrische Modification ( $\delta\delta$ ), deren Gebiet noch beim Methyltriäthylammoniumchloroplatinat und den noch niedrigeren Homologen unter 0° C. liegt, in die Temperaturlage von 95° C. abwärts eingerückt ist, während Regulär ( $\epsilon$ ), dessen untere Stabilitätsgrenze bei diesem Salz nach der Curve auf S. 588 bei ca. 50° bis 60° C. gelegen sein muß, nur noch in labilem Zustande bei mittlerer Temperatur von mir beobachtet wurde. Neben der Hauptmasse von doppeltbrechenden Kryställchen der Modification ( $\delta\delta$ ) schieden sich bisweilen einfachbrechende sehr labile Oktaëder ab, die rasch wieder verschwanden oder doppeltbrechend wurden. Tetraäthylammoniumhexachlorostannat hat den Umwandlungspunkt der gleichen Modificationen ( $\delta\delta$ ) und ( $\delta$ ) bei 108° C. Die Pseudokubooktaëder des Tetraäthylammoniumhexabromoplatinates besitzen fast reguläre Winkel und werden bei 124° C.

regulär, während die gleichen Modificationen des Tetraäthylammoniumhexabromostannates den Umwandlungspunkt  $112^{\circ}$  C. haben.

Sehr lehrreich ist nun das Verhalten der hierher gehörigen Metameren: Dimethyldipropylammoniumhexachloroplatinat und -stannat, Methyl-diäthylnormalpropylammoniumhexachloroplatinat, sowie Trimethylisoamylammonium- und -activamylammoniumhexachloroplatinat. Dimethyldipropylammoniumhexachloroplatinat hat ein Molekül, dessen Symmetrie aus zwei Gründen bedeutend geringer ist als jenes des Tetraäthylammoniumsalzes, in welchem acht gleiche Aethylradicale stehen. Einmal sind im ersteren Salz-molekül nur je vier Radicale gleich groß, nämlich vier Methyl- und vier Propylalkyle und zum zweiten differieren diese Alkyle beträchtlich hinsichtlich ihrer Größe. Man wird also bei diesem Salze eine sehr starke Steigerung des Umwandlungspunktes von vornherein erwarten müssen. Das Salz krystallisiert aus Wasser zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  C. in tetragonal-skalenoëdrischen Krystallen, die hinsichtlich der Flächenverteilung starke Anklänge an monoklin-domatische Symmetrie zeigen, sodaß, wie auch beim Chlorostannat, bei tieferer Temperatur wahrscheinlich ein solcher Zustand der Krystalle existiert. Diese skalenoëdrisch-tetragonale Modification (= pseudo-hexakis-tetraëdrisch) ( $\delta\delta$ ) geht nun tatsächlich beim Chloroplatinat erst bei  $224^{\circ}$  C. in die analoge reguläre Modification ( $\delta$ ) über, sodaß die Erhöhung des Umwandlungspunktes der correspondierenden Modification des Tetraäthylammoniumchloroplatinates gegenüber  $129^{\circ}$  C. beträgt, ein frappantes Beispiel neben so vielen anderen für die morphotrope Wirkung der Raumerfüllung bei Metameren, vgl. hierzu S. 590. Beim Chlorostannat liegt der Umwandlungspunkt zwar etwas tiefer, nämlich bei  $175^{\circ}$  C., doch zeigt sich auch noch hier eine sehr starke Steigerung.

Bei Methyl-diäthylnormalpropylammoniumhexachloroplatinat ist die Symmetrieverringerung in der Ammoniumgruppe noch einen Schritt weiter gediehen, da nur ein Paar gleiche Radicale vorhanden ist, während die beiden anderen verschieden sind. Die Erhöhung des Stabilitätsgebietes von Pseudoregulär ( $\delta\delta$ ) äußert sich bei diesem Salze deutlich darin, daß ( $\delta\delta$ ) nur noch mit dem unteren Teile seines Gebietes und zwar wenig unter  $400^{\circ}$  C. herunterreicht, während der übrige größere Teil von Pseudoregulär ( $\gamma\gamma$ ), das entsprechend nachgerückt ist, eingenommen wird. Letzteres wandelt sich bei  $78^{\circ}$  C. in die dyakis-dodekaëdrische Modification »Regulär ( $\gamma$ )« um, während bei ( $\delta\delta$ ) der Umwandlungspunkt, der jedenfalls hoch liegt, noch nicht bestimmt werden konnte.

Von den ebenfalls als Meta- bzw. Isomere hierher gehörigen acht möglichen Trimethylamylammoniumverbindungen sind im vorausgehenden nur zwei beschrieben, die beide den Schmelzpunkt  $220^{\circ}$  C. besitzen: nämlich Trimethylisoamyl- und Trimethylactivamylammoniumhexachloroplatinat. Da in diesen Salzen wegen der großen Differenz in der Größe der drei



Methylgruppen und der Amylgruppe des Ammoniums ohnehin schon eine starke Asymmetrie auftritt, die noch erhöht wird durch die Isonatur der Amylalkyle, muß eine sehr starke Erhöhung der Umwandlungspunkte eintreten, sodaß die hier auftretenden und gemessenen Verbindungen scheinbar ganz isoliert stehen. Vor allem wäre hier die wegen der großen Kosten bei dieser Arbeit unterbliebene Darstellung des normalen Amylsalzes wichtig, um gegenüber der Trimethylnormalbutylverbindung die Steigerung vergleichen zu können.

Triäthylnormalpropylammoniumhexachloroplatinat ist dem Molekulargewichte nach nur wenig verschieden vom Tetraäthylammoniumsalz; ebenso ist die Symmetrieverringung die geringste, die bei Erhöhung des Molekulargewichtes überhaupt möglich ist, da statt einer Aethylgruppe eine Normalpropylgruppe eingetreten ist. Dementsprechend hat auch nur eine mäßige Erhöhung des Umwandlungspunktes stattgefunden. Das Salz kristallisiert nämlich aus heißem und kaltem Wasser in pseudooktaëdrischen, monoklinen Krystallen der Modification ( $\delta\delta$ ), die zwischen  $98^{\circ}$  und  $104^{\circ}$  C. in die hexakistetraëdrische Modification »Regulär ( $\delta$ )« übergeht. Beim Chlorostannat liegt der Umwandlungspunkt höher, nämlich bei  $131^{\circ}$  C.; beim Bromoplatinat bei  $134^{\circ}$  C. Beide letzteren Salze besitzen im übrigen die analogen Modificationen wie das Chloroplatinat.

Bei dem isomeren Triäthylisopropylammoniumhexachloroplatinat, das noch unvollständig untersucht ist, hat nach meinen Beobachtungen, wie bei allen Isoverbindungen eine ziemlich starke Verschiebung der Stabilitätsgebiete der Modificationen nach oben stattgefunden; denn Pseudoregulär ( $\delta\delta$ ) liegt hier vollständig über  $400^{\circ}$  C., dafür ist Regulär ( $\gamma$ ) entsprechend gehoben, denn das Salz existiert nach meinen Beobachtungen zwischen  $0^{\circ}$  und  $400^{\circ}$  C. nur in regulären Oktaëdern der dyakisdodekaëdrischen Modification ( $\gamma$ ).

Bei dem metameren, noch weniger symmetrischen Methyläthylnormaldipropylammoniumhexachloroplatinat erscheint bereits Pseudoregulär ( $\gamma\gamma$ ) mit dem oberen Ende seines Gebietes zwischen  $0^{\circ}$  und  $20^{\circ}$  C., aber in labilem Zustande; eine Bestimmung des Umwandlungspunktes in Regulär ( $\gamma$ ) gelang deshalb nicht; dagegen wurde, wie bei Triäthylnormalpropylammoniumhexachloroplatinat, Pseudoregulär ( $\delta\delta$ ) zwischen  $45^{\circ}$  und  $400^{\circ}$  C. als stabile Modification in pseudooktaëdrischen (bei Mikrokrystallisation pseudotetraëdrischen) Kryställchen mit dem spec. Gewicht 1,712, entsprechend 1,710 bei der Triäthylnormalpropylverbindung, sowohl aus heißer wässriger Lösung als bei Zimmertemperatur erhalten. Der Umwandlungspunkt ( $408^{\circ}$  C.) liegt, da es ein Salz mit nur zwei gleichen Alkylen ist, höher, als bei der Triäthylnormalpropylammoniumverbindung (Umwandlungspunkt  $404^{\circ}$  C.).

Von den Salzen mit nächst höherem Molekulargewicht habe ich eine große Anzahl von Iso- bzw. Metameren untersucht, nämlich: Methyltri-



propylammoniumhexachloroplatinat vollständig; das isomorphe Chlorostannat und Bromoplatinat nur unvollständig, da sie große Schwierigkeiten bereiten; ferner Triäthylnormalbutyl- und Isobutylammoniumhexachloroplatinat, zum Teil auch die isomorphen Chlorostannate und Bromoplatinate, ferner Diäthyl-dipropylammoniumhexachloroplatinat, sowie Methyläthylpropylisobutylammoniumhexachloroplatinat. Die Polymorphieverhältnisse werden hier sehr verwickelt und erfordern nun eine genauere Besprechung: Methyltripropylammoniumhexachloroplatinat krystallisiert aus Wasser von mittlerer und gewöhnlicher Temperatur in Pseudokubooktaëdern oder meist Pseudogondodekaëdern vom spec. Gewicht 1,647. Wie das Vorhandensein von Pentagondodekaëdern einmal ergab, sind die Krystalle von pseudodyakisdodekaëdrischer Symmetrie und wurden von mir mit »Pseudoregulär ( $\gamma\gamma$ )« bezeichnet. Bei gewöhnlicher Temperatur metastabil und erst bei höherer Temperatur beständig ist die zweite Modification, spec. Gewicht 1,642, die der dyakisdodekaëdrischen Klasse angehört und bei diesen Salzen mit Regulär ( $\gamma$ ) bezeichnet ist. Neben dieser in der Hitze stabilen erhielt ich noch eine labile von pseudoheksakistetraëdrischer Symmetrie, spec. Gewicht 1,635, die sich bei  $112^{\circ}$ — $115^{\circ}$  C. in die reguläre heksakistetraëdrische Modification ( $\delta$ ) umwandelt. Oberhalb  $197^{\circ}$  C. existiert noch eine weitere, jedenfalls die heksakisoktaëdrische Modification ( $\epsilon$ ). Es hat also bei diesem Salze gegenüber dem nächst niedrigeren Homologen, das ebenfalls drei gleiche Radicale im Ammonium enthält, nämlich dem Triäthylnormalpropylammoniumchloroplatinat eine mäßige Erhöhung des Umwandlungspunktes von ( $\delta\delta$ ) in ( $\delta$ ) stattgefunden, die ca.  $11^{\circ}$ — $14^{\circ}$  C. beträgt. Regulär ( $\gamma$ ) und Pseudoregulär ( $\gamma\gamma$ ) sind emporgerückt und stellen innerhalb der Grenzen  $0^{\circ}$  bis  $100^{\circ}$  C. die stabilen Formen dar, ähnlich wie beim Triäthylisopropylammoniumsalz. Ganz analoges hat beim Methyltripropylammoniumhexachlorostannat stattgefunden; beim Bromoplatinat ist die untere Grenze von Regulär ( $\delta$ ) noch höher hinaufgerückt, nämlich bis  $130^{\circ}$  C.; ob die hier als erste bezeichnete und beschriebene monoklin prismatische Modification die correspondierende zur ersten des Chloroplatinates darstellt, konnte ich nicht entscheiden. Jedenfalls ist Methyltripropylammoniumhexachloroplatinat sehr wichtig für das Verständnis des polymorphen Aufbaues der ganzen Gruppe, da an ihm die gleichzeitige Existenz der drei oberen regulären Modificationen und ihrer Pseudoregulären nachgewiesen werden konnte. Es ergab sich auch wie bei anderen Homologen, daß Pseudoregulär ( $\delta\delta$ ) einerseits und Regulär ( $\gamma$ ) bzw. Pseudoregulär ( $\gamma\gamma$ ) auf der anderen Seite nicht im Verhältnis der Enantiotropie stehen; denn es bilden sich aus heißer Lösung ( $\delta\delta$ ) und ( $\gamma$ ) nebeneinander, wobei das labile ( $\delta\delta$ ) wieder aufgezehrt wird, ohne sich in ( $\gamma$ ) umzuwandeln; auch gelingt die Umwandlung von ( $\delta\delta$ ) in ( $\gamma$ ) auf trockenem Wege durch Abkühlung des ersteren nicht.

Durch Erhitzen von ( $\gamma\gamma$ ) kann aber auf trockenem Wege monotrop Regulär ( $\delta$ ) erzeugt werden.

Sehr bemerkenswert ist das Verhalten der metameren Triäthylnormalbutylammoniumhexachloroplatinates, in welchem auch drei gleiche Alkyle stehen. Während aber im Methyltripropylammoniumsalz das Molekulargewicht des vierten Alkyles (Methyl) nur einen verschwindenden Bruchteil desjenigen der übrigen drei Propylradicale ausmacht, ist hier das Molekulargewicht des Butylradicales gleich demjenigen von zweien der drei vorhandenen Äthylradicale, sodaß sein Eintritt in das Salz von bedeutendem Einfluß auf die Erhöhung der Umwandlungspunkte sein muß. Es hat sich denn auch ergeben, daß neben der bei höherer Temperatur existierenden Modification Regulär ( $\gamma$ ) bei mittlerer und gewöhnlicher Temperatur nicht mehr Pseudoregulär ( $\gamma\gamma$ ) die stabilste Form ist, sondern Regulär ( $\beta$ ), dessen Stabilitätsbereich emporgerückt ist. Beim Chlorostannat konnte neben diesen zwei Modificationen auch noch Pseudoregulär ( $\beta\beta$ ) von 20° C. abwärts erhalten werden, sodaß hier noch eine weitere Steigerung der Umwandlungspunkte erfolgt sein muß. Beim Bromoplatinat und -stannat existiert neben den beiden regulären Modificationen bei höherer Temperatur noch eine dritte. Sie konnte aber nicht in meßbaren Krystallen erhalten werden.

Eine noch stärkere Steigerung der Umwandlungspunkte ergibt sich wie bei allen Isomeren bei Triäthylisobutylammoniumhexachloroplatinat. Regulär ( $\beta$ ) ist hier nur noch von mittlerer Temperatur aufwärts stabil, während Pseudoregulär ( $\beta\beta$ ) bei gewöhnlicher Temperatur labil auftritt neben einer stabileren monoklinen pseudoregulären Modification (3).

Beim isomorphen Triäthylisobutylammoniumhexachlorostannat erhielt ich bei 44° C. durch Verdunstung der wässerigen Lösung die tetraëdrisch-pentagondodekaëdrische Modification ( $\beta$ ) in Oktaëdern mit untergeordnetem Pentagondodekaëder {201}, wahrscheinlich in labilem Zustande. Das spec. Gewicht 1,428 ist gleich dem der pseudoregulären Modification ( $\gamma\gamma$ ) beim Triäthylnormalbutylammoniumchlorostannat, und differiert von demjenigen der gleichen Modification ( $\gamma$ ) des Methyltripropylammoniumchlorostannates nur um — 0,002.

Als weiteres Metamerer gehört hierher das Diäthyltripropylammoniumhexachloroplatinat. Es ist sehr bemerkenswert, wie auch hier die geringere Symmetrie des Ammoniums, in welchem nur je zwei gleiche Radicale sitzen, erhöhend auf den Umwandlungspunkt der gleichen Modificationen Pseudoregulär ( $\gamma\gamma$ ) und Regulär ( $\gamma$ ) einwirkt. Denn das erstere wandelt sich erst bei 101° C. in die reguläre Modification ( $\gamma$ ) um; die beiden metameren Chloroplatinate von Triäthylnormalbutylammonium und Methyltripropylammonium müssen die untere Grenze der Stabilität von Regulär ( $\gamma$ )

ebenfalls bei mittlerer Temperatur von ca.  $50^{\circ}$ — $60^{\circ}$  C. haben, da sie sich beim Abkühlen bis auf diese Temperaturen aus heißer Lösung bilden, ja sogar noch bei Zimmertemperatur metastabil sind, also jedenfalls tiefere Grenzen für Regulär ( $\gamma$ ) haben als wie das Diäthylpropylammoniumsalz. Ebenso liegt der Stabilitätsbezirk des Diäthylpropylammoniumchloroplatinates bei Regulär ( $\delta$ ) höher, da sogar Pseudoregulär ( $\delta\delta$ ) nur noch mit der unteren Grenze aus heißem Wasser erscheint. Die geringste Symmetrie besitzt unter allen Metameren dieser Gruppe das Methyläthylpropylisobutylammoniumhexachloroplatinat, da alle Radicale verschieden sind. Wir dürfen daher auch die stärkste Erhöhung der Umwandlungspunkte hier erwarten, umso mehr, da auch ein Isoradical vorhanden ist. Tatsächlich ist die untere Grenze von Regulär ( $\delta$ ) bis auf  $173^{\circ}$  C. hinaufgerückt; Regulär ( $\gamma$ ) erstreckt sich nur noch ganz wenig mit seinem Stabilitätsbezirk unterhalb  $100^{\circ}$  C., während derjenige von Regulär ( $\beta$ ) schon soweit emporgehoben ist, daß seine untere Grenze bei  $29^{\circ}$  C. liegt; abwärts von diesem Punkte herrscht Pseudoregulär ( $\beta\beta$ ). Während beim metameren Methyltripropylammoniumsalz die drei obersten regulären Modificationen  $\epsilon$ ,  $\delta$  und  $\gamma$  in stufenweiser Reihenfolge nachgewiesen werden konnten, gelingt es bei diesem Salze nicht mehr, da die oberste ( $\epsilon$ ) jedenfalls erst über dem Schmelzpunkte existenzfähig wäre, dagegen erscheinen die drei nächst niedrigeren  $\delta$ ,  $\gamma$  und  $\beta$ .

Wie im Methyltripropylammoniumchloroplatinat der erhöhende Einfluß der Methylgruppe nur ein mäßiger war, so wirkt auch die Ersetzung dieses Methylradicales durch ein Aethylalkyl ebenfalls nur sehr wenig ein auf die Erhöhung des Umwandlungspunktes. Bei Aethyltripropylammoniumhexachloroplatinat hat sich nämlich der Umwandlungspunkt  $116^{\circ}$  C. der Modification Regulär ( $\delta$ ) nur um  $1^{\circ}$ — $4^{\circ}$  C. erhöht gegenüber demjenigen des Methyltripropylammoniumsalzes ( $112^{\circ}$ — $115^{\circ}$  C.). Die untere Grenze von Regulär ( $\gamma$ ) reicht fast ebenso weit unter  $100^{\circ}$  C. bei beiden Salzen. Immerhin ist eine Steigerung nicht zu verkennen, da beim Aethylsalz die obere Grenze von Pseudoregulär ( $\beta\beta$ ) bereits bis ca.  $+10^{\circ}$  C. emporgeht und das Stabilitätsbereich von Regulär ( $\beta$ ) bereits von gewöhnlicher bis mittlerer Temperatur sich ausdehnt, während beim Methylsalz letztere zwei Modificationen noch nicht über  $0^{\circ}$  C. erscheinen. Die Änderungen infolge der Erhöhung des Molekulargewichtes äußern sich ferner in dem Auftreten neuer stabiler Modificationen beim Aethyltripropylammoniumsalz, sowie in dem erstmaligen, wenn auch noch schwachen Erscheinen der Entmischungsvorgänge. Die stabilste Modification ist hier bei gewöhnlicher Temperatur die als zweite bezeichnete triklin, die pseudohehexagonalen Charakter besitzt. Aus warmer Lösung erscheint eine pseudokubische, mimetische Modification (3) und von  $78^{\circ}$  C. an existiert eine weitere pseudotetragonale, bezw. von  $85^{\circ}$  C. an tetragonale, die aus der zweiten triklinen



durch Erhitzen erhalten werden. Aethyltripropylammoniumhexachlorostannat krystallisiert bei höherer Temperatur ebenfalls in Oktaëdern der Modification Regulär ( $\gamma$ ); von mittlerer Temperatur abwärts scheiden sich große Oktaëder der Modification Regulär ( $\beta$ ) ab, die sich aber rasch umwandeln und trübe werden. Das Aethyltripropylammoniumhexabromoplatinat ist sehr schwierig zu krystallisieren. Bei gewöhnlicher Temperatur erhielt ich die triklone pseudohexagonale Modification wie beim Chloroplatinat, die ich nicht näher untersuchte, da die Winkel keine guten Messungen erlaubten; das Bromostannat wurde nicht weiter verfolgt, da hier überhaupt nur warzenförmige Aggregate sich abscheiden.

Tetrapropylammoniumhexachloroplatinat ist von mir schon früher krystallographisch untersucht worden; nachdem die niedrigeren und höheren Homologen jetzt bekannt sind, können die krystallographischen Verhältnisse gedeutet werden. Regulär ( $\beta$ ) hat eine Erhöhung seines Stabilitätsgebietes erfahren, da es nur noch bei diesem Salze<sup>1)</sup> aus heißer Lösung sich abscheidet, und beim Sinken der Temperatur in die pseudoreguläre Modification ( $\beta\beta$ ) sich umwandelt; bei mittlerer Temperatur ist aber die rhombische (3.) Modification, die ich schon früher beschrieb, stabiler, und scheidet sich aus warmer Lösung ab, wandelt sich aber ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur rasch um. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die triklone (4.) Modification, die zum Teil sehr oktaëderähnliche Winkel hat, die stabilste. Aus ihr erhält man bei 108° C. eine weitere doppelbrechende Modification, über deren Eigenschaften und Beziehungen nichts weiteres zu eruieren ist. Eine monoklin-domatische Modification, die beim Bromoplatinat untersucht werden konnte, ist beim Chloroplatinat bei gewöhnlicher Temperatur labil und wurde nicht in meßbaren Krystallen erhalten. Tetrapropylammoniumhexabromoplatinat und -stannat besitzen bei höherer Temperatur ebenfalls die Modification Regulär ( $\beta$ ) bzw. Pseudoregulär ( $\beta\beta$ ); betreffs der übrigen Modificationen muß, um nicht zu weit-schweifig zu werden, auf die Specialbeschreibung im ersten Teil verwiesen werden.

Auch bei Tripropylnormalbutylammoniumhexachloroplatinat und -stannat ist die reguläre Modification ( $\beta$ ) in sehr heißer wässriger Lösung noch nachzuweisen; jedenfalls ist die Erhöhung der unteren Grenze ihres Stabilitätsbezirkes nur gering gegenüber jener des Tetrapropylammoniumsalzes. Von mittlerer Temperatur abwärts krystallisiert aus wässrigen Lösungen immer eine pseudotetragonale (cc)-Modification, deren Winkel beim Chloroplatinat sich ziemlich stark tetragonaler Symmetrie nähern, während beim Chlorostannat die monoklinen Kryställchen dieser Modifi-

1) Aber nicht mehr bei den nächst höheren Homologen außer Tripropylnormalbutylammoniumhexachloroplatinat.



cation wenigstens teilweise gemessen werden konnten. Die Umwandlungspunkte konnte ich noch nicht bestimmen.

Nun folgt als Schluß noch eine geschlossene Gruppe von Verbindungen des Triisobutylamins mit den vier niedrigsten Radicalen von Methyl angefangen bis Isobutylalkyl. Dagegen fehlen für die Vergleichung die normalen Verbindungen, nämlich Methylnormaltributylammoniumchloroplatinat usw. Jedenfalls dürfte bei diesen großen Molekülen der Unterschied in der Lage der Umwandlungspunkte nicht mehr so stark sein, was schon daraus hervorgeht, daß die vorhin erwähnte pseudotetragonale Modification (cc) des Normaltripropylbutylammoniumchloroplatinates bei den folgenden jetzt zu beschreibenden Salzen mit Isoalkylen wiederkehrt.

Methyltriisobutylammoniumhexachloroplatinat ist schwierig zu krystallisieren, teils wegen der Entmischungsvorgänge, teils wegen der großen Zahl von Modificationen, die innerhalb enger Grenzen auftreten. Bei gewöhnlicher Temperatur sind die stabilsten eine rhombische (pseudotetragonale) Modification mit den Axenverhältnissen  $a:b:c = 0,9915:1:0,8772$ , die noch bei Aethyl- und Normalpropyltriisobutylammoniumchloroplatinat mikroskopisch in spindelförmigen Nadeln nachgewiesen werden konnte. Die als zweite beschriebene monoklin-prismatische Modification besitzt die Axenverhältnisse  $a:b:c = 1,0538:1:2,5487$ ;  $\beta = 93^{\circ}50\frac{1}{2}'$ . Sie ist pseudotetragonal und deswegen von großer Wichtigkeit, weil sie, in Habitus, Spaltbarkeit und Axenverhältnis sich sehr constant erhaltend, auch bei den Chloroplatinaten von primären, secundären und tertiären Aminen auftritt und so gewissermaßen eine Leitmodification darstellt, welche gestattet die relative Höhe des Umwandlungspunktes der gleichen correspondierenden Modification bei diesen vier Klassen von Ammoniumsalzen zu bestimmen. Die hier zwischen höherer und gewöhnlicher Temperatur auftretende reguläre Modification ( $\alpha$ ) hat ein dyakisdodekaëdrisches Punktsystem und spaltet ebenfalls ziemlich vollkommen nach  $\{111\}$ . Außerdem konnte noch mikroskopisch nachgewiesen werden eine rhomboëdrische mit salpeterähnlichen gestrickten Formen, die bei mittlerer Temperatur entstehen, und eine dritte pseudotetragonale, mit rechtwinkelig gestrickten Formen, die hier nicht in meßbaren Krystallen erhalten, dagegen bei den folgenden Verbindungen untersucht wurde.

Bei Methyltriisobutylammoniumhexabromostannat konnte zwar durch Verdunstung bei  $45^{\circ}$  C. die dyakisdodekaëdrische Modification in makroskopischen kleinen Oktaëderchen, oder sehr flächenreichen Combinationen erhalten werden, die Kryställchen aber waren zu sehr mit Nadeln der ersten Modification, die bei gewöhnlicher Temperatur die stabilste ist, verwachsen; deshalb war eine Bestimmung des spec. Gewichtes unmöglich. Diese letztere erste Modification wurde bei den übrigen Homologen nicht erhalten.

Bei Aethyltriisobutylammoniumhexachloroplatinat wurde trotz vieler Bemühungen nur eine Modification makroskopisch erhalten. Es waren pseudoquadratische Täfelchen; rechtwinkelige Durchkreuzungen der Modification (cc), die bei  $36^{\circ}$ — $37^{\circ}$  C. tetragonal werden. Bei Methyltriisobutylammoniumchloroplatinat wurde diese Modification nur mikroskopisch erhalten, ein Beweis, daß ihr Stabilitätsgebiet dort noch etwas tiefer gelegen ist. Ferner ergab sich mikroskopisch noch die Existenz einer labilen, beim Methyltriisobutylammoniumsalz ebenfalls labilen rhomboëdrischen Modification, sowie der rhombischen (a) (pseudotetragonalen) beim vorigen Salz stabilen. Labil erscheint auch bei gewöhnlicher Temperatur die pseudodyakisdodekaëdrische Modification ( $\alpha\alpha$ ).

Bei Aethyltriisobutylammoniumhexachlorostannat gelang es dagegen Regulär ( $\alpha$ ) aus warmem Wasser in größeren Oktaëdern zu erhalten und das spec. Gewicht zu 4,327 zu bestimmen. Bei etwas höherer Temperatur ist die pseudotetragonale (cc) und bei noch höherer die tetragonale (c) stabil.

Eine weitere tetragonale (b)-Modification existiert bei Aethyltriisobutylammoniumhexabromostannat bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Axenverhältnis  $a:c = 4:0,9330$ . Dieselbe findet sich auch bei den Chloroplatinaten tertiärer Amine, z. B. Methylpropylammoniumhexachloroplatinat mit ganz ähnlichem Axenverhältnis (dort  $a:c = 4:0,9490$ ) und analoger Spaltbarkeit und Habitus. Bei mittlerer Temperatur ist die dyakisdodekaëdrische Modification ( $\alpha$ ) stabil, bei höherer dagegen die pseudotetragonale (cc). Es scheinen demnach die Stabilitätsgebiete hier etwas höher zu liegen als beim Chloroplatinat und -stannat.

Bei Normalpropyltriisobutylammoniumhexachloroplatinat ist wieder eine deutliche Steigerung der Umwandlungspunkte nach oben zu constatieren. Denn von gewöhnlicher Temperatur abwärts ist eine neue sechste reguläre Modification (x) mit nur deutlicher Spaltbarkeit, also einem Raumgitter, das von den fünf bisherigen regulären Modificationen verschieden ist, stabil. Die oberen Stabilitätsgrenzen derselben, die in großen Oktaëdern sich abscheidet, liegen bei ca.  $42^{\circ}$ — $47^{\circ}$  C.; oberhalb dieser Temperatur bis  $50^{\circ}$  C. ist die zweite pseudotetragonale (cc)-Modification stabil, die bei  $49^{\circ}$ — $50^{\circ}$  C. optisch einaxig und tetragonal wird. Die Steigerung des Umwandlungspunktes beträgt also hier gegenüber demjenigen der entsprechenden pseudo- und tetragonalen (cc)-Modification des Aethyltriisobutylammoniumchloroplatinates ( $36^{\circ}$ — $37^{\circ}$ ) trotz des verhältnismäßig großen Moleküls immer noch  $43^{\circ}$ . Die reguläre Modification ( $\alpha$ ) von pentagonikositetraëdrischer Symmetrie ist nur aus heißester wässriger Lösung labil in schneesternähnlichen oder gestrickten Aggregaten zu erhalten. Die pseudotetragonale (a) rhombische Modification, welche beim Methyltriisobutylammoniumchloroplatinat bei gewöhnlicher Temperatur stabil ist, ist bei Normal-

propyltriisobutylammoniumchloroplatinat emporgeschoben und erscheint bei gewöhnlicher Temperatur nur noch labil in den gleichen Formen; ebenso ist die ditetragonale (b)-Modification zwischen  $28^{\circ}$  und  $46^{\circ}$  C. stabil, während sie beim Bromostannat des nächst niedrigeren Salzes bei gewöhnlicher Temperatur sich abscheidet.

Diese letztere (b)-Modification von ditetragonaler Symmetrie ist noch höher gehoben beim nächsten Homologen Tetraisobutylammoniumhexachloroplatinat, wo sie in der Hitze sich entwickelt; auch die Modification Regulär (x) ist mit ihrem Stabilitätsgebiet bis zu mittlerer Temperatur emporgerückt; sie konnte leider nicht makroskopisch erhalten werden. Etwas über Zimmertemperatur ist bei ca.  $20^{\circ}$  C. eine pseudoreguläre Modification stabil, die in Combinationen des Pseudooktaëders mit dem Pseudohexaëder erscheint und das Axenverhältnis  $a:b:c = 1,5204:1:0,9439$  besitzt. Spaltbarkeit unbekannt; ich glaube nicht, daß es die zu Regulär (x) gehörige pseudoreguläre Form ist, sondern halte dafür, daß sie eine selbständige Modification darstellt. Die bei Zimmertemperatur erhaltene pseudotetragonale (d)-Modification von monoklin-prismatischer Symmetrie und den Axenverhältnissen  $a:b:c = 1,0479:1:2,5287$ ;  $\beta = 93^{\circ}38\frac{1}{2}'$  wurde beim Methyltriisobutylammoniumsalz an dem oberen Ende ihres Stabilitätsbezirkes erhalten, hier dagegen wahrscheinlich am unteren, was daraus hervorgeht, daß sie sich hier beim Erwärmen nicht in ein doppeltbrechendes Mosaik umwandelt wie beim Methyltriisobutylammoniumchloroplatinat.

Zum Schlusse sei noch erwähnt das Aethylnormalpropylisobutylsoamylammoniumhexachloroplatinat, das ich aus einem von Herrn Dr. J. A. Le Bel mir übersandten Mercurichloridsalz dieser Base herstellte und welches isomer mit Aethyltriisobutylammoniumhexachloroplatinat ist. Das in Wasser leicht lösliche Salz entmischt sich zwischen gewöhnlicher Temperatur und  $400^{\circ}$  C. sehr stark; aus dem System »Wasser in Chloroplatinat« scheiden sich nach mehrwöchentlicher Dauer schließlich sehr schwach doppeltbrechende Pseudooktaëderchen ab, nachdem vorher eine oberflächliche Abflachung der öligen Kugeln dieses Systems zu beobachten ist. Die Pseudooktaëder scheinen eine radial-strahlige Structur nach Sectoren zu besitzen, da beim Drehen des Objectes Auslöschungszonen sichtbar werden und wandern. Über die Symmetrie dieser Modification und ihrer zugehörigen regulären, die beim Erwärmen sich bildet, läßt sich leider zur Zeit noch gar nichts aussagen, da wahrscheinlich noch viel Zeit und Geduld für Krystallisation dieser Verbindung aufgewendet werden muß.

Normaltripropylisopropylammoniumhexachloroplatinat, das von mir ebenfalls dargestellt wurde, ist ein polymorphes Salz, bei dem von gewöhnlicher Temperatur aufwärts eine pseudoreguläre, höchst wahrscheinlich pseudodyakisdodekaëdrische Modification aus wässriger Lösung sich bildet; wenigstens stimmt die mikrokrystallinische Ausbildung ganz mit



der bei Regulär ( $\alpha$ ) beobachteten überein. Es wäre demnach wiederum eine Erhöhung der Stabilitätsgrenzen gegenüber dem normalen Tetrapropylammoniumsalz, wo noch Pseudoregulär ( $\beta\beta$ ) bei gewöhnlicher bis mittlerer Temperatur liegt, eingetreten.

Die Salze der Verbindungen des normalen Tributylradicales mit den Radicalen Methyl—Butyl konnten leider wegen der großen Kosten, die mit Herstellung derselben verbunden sind, nicht untersucht werden.

Indessen können diese kleinen Lücken das Gesamtbild, das aus den vorherigen Erörterungen sich ergibt, in keiner Weise beeinflussen; als solches hat sich ergeben: durchgängige Erhöhung der Umwandlungspunkte und Verlagerung der Stabilitätsgebiete correspondierender Modificationen mit Zunahme des Molekulargewichtes, sowie sehr deutliche und kräftige Beeinflussung des Grades der Erhöhung seitens der Symmetrie des jeweiligen Moleküles und zwar bei all den außerordentlich zahlreichen Modificationen, die nun vor uns Revue passiert haben.

Angesichts des erstaunlichen Reichtums an polymorphen Modificationen, der in dieser Gruppe herrscht, drängt sich von selber die Frage auf, ob diese vielen Modificationen, die eine gesetzmäßige Schichtung nach der Temperatur aufweisen, und von denen immer nur ein Teil bei einem Salze durch Krystallisation in die Erscheinung tritt, wenn nämlich ihr Stabilitätsgebiet gerade beim jeweiligen Salz innerhalb der Temperaturgrenzen der Krystallisationsmöglichkeit aus wässrigen Lösungen fällt, auch wirklich jedem Salze angehören oder ob nicht einzelne dieser Modificationen nur bestimmten Salzen specifisch eigentümlich seien, weil die chemische Zusammensetzung aus bestimmten Alkylen gerade eine solche Krystallstructur begünstige. Die letztere mögliche Annahme kann ich nicht als berechtigt anerkennen, da durchgängig mit Zunahme des Molekulargewichtes die Erhöhung bei allen Modificationen beobachtet wird, solange bis sie eben aus dem Bereich der Untersuchungsmöglichkeit verschwinden. Daß die wichtigsten Modificationen der ganzen Gruppe, nämlich die sechs regulären und die zugehörigen pseudo-regulären Krystallstructuren, die in so ausgezeichnete Weise nach der Temperatur geschichtet sind, allen Salzen zukommen, kann gar nicht bezweifelt werden. Bei Trimethylnormalpropylammoniumchloroplatinat konnte ich die Existenz der Modificationen  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon\varepsilon$ ,  $\delta$  und  $\delta\delta$  beobachten; die übrigen liegen zu tief, und können auch aus dem Grunde nicht erreicht werden, weil  $\delta\delta$  und  $\gamma$  nicht enantiotrop umwandelbar sind. Bei dem höher molekularen Methylnormaltripropylammoniumsalz gelang mir die Beobachtung von  $\varepsilon$ , das nun schon sehr hoch liegt, sowie  $\delta$ ,  $\delta\delta$ ,  $\gamma$  und ( $\gamma\gamma$ ). Abkühlung dieser letzteren Modification führt zu negativem Erfolg, weil ( $\gamma\gamma$ ) zu den nächst niedrigeren  $\beta$  usw. nicht im Verhältnis der Enantiotropie steht, dagegen bilden sie sich nebeneinander aus wässriger Lösung, z. B. beim Triäthylnormalbutylammoniumsalz. Bei Äthylnormaltripropylammoniumchloroplati-



nat wurde sodann  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$  und  $\beta\beta$  beobachtet, während das Bereich von  $\epsilon$  jenseits des Schmelzpunktes fällt; ähnlich ist es beim Methyläthylnormalpropylisobutylammoniumchloroplatinat, wo ich die Existenz von  $\delta$ ,  $\delta\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$  und  $\beta\beta$  beobachtete. An Normalpropyltriisobutylammoniumchloroplatinat ist schließlich noch die Bildung von  $\alpha$  und  $x$  constatirt. Es unterliegt deshalb keinem Zweifel, daß jedem dieser Salze sechs reguläre und ebenso viele pseudoreguläre Modificationen zukommen und eigentümlich sind, wenn auch die physikalischen Bedingungen es verhindern, daß alle bei einem bestimmten Salze existent werden.

Es sind nun dem Gesagten zufolge die Chloroplatinate des tetraalkylierten Ammoniums in krystallographischer Beziehung außerordentlich interessante Substanzen wegen ihrer oktaëdrischen und pseudooktaëdrischen Krystallstructuren, die in fünf verschiedenen Punktsystemen eines und desselben Raumgitters an allen Körpern theils auftreten, theils möglich sind. Die Neigung zu oktaëdrischer Structur tritt auch noch hervor in der Bildung anderer selbständiger pseudooktaëdrischer Modificationen mit Spaltbarkeit nach {111}, die zu den vorigen Structuren in keiner Beziehung stehen. Weniger begünstigt erscheint die Bildung pseudohexaëdrischer Structuren, die nur bei den höheren Gliedern auftreten, z. B. bei der dritten Modification des Tetrapropylammoniumbromoplatinates, oder bei der ersten Modification des Aethyltriisobutylammoniumhexabromostannates; letztere Modification ist deswegen bemerkenswert, weil ihre Structur auch bei den Chloroplatinaten der tertiären Amine sich findet. Auch sonst sind bei den höheren Gliedern vielfach noch pseudoreguläre, selbständige Modificationen von pseudooktaëdrischem Habitus beobachtet worden. Wenn auch über die Structur der letzteren mangels beobachtbarer Spaltbarkeit nichts bestimmtes ausgesagt werden kann, so geht trotzdem aus allem hervor, daß allen Salzen eine besondere Neigung zur Ausbildung oktaëdrischer und pseudooktaëdrischer Krystallstructuren innewohnt, genau wie der Muttersubstanz, dem Platinsalmiak, und daß, wie in letzterem die acht Wasserstoffatome sich in einer den Normalen der Oktaëder und Pseudooktaëder analogen Anordnung befinden, so auch bei Substitution derselben durch Alkyle diese Anordnung gewahrt bleibt, aber ein Auseinanderrücken in diesen acht normalen und pseudonormalen Richtungen statthat.

Es ist sehr bemerkenswert, daß die Substitution der acht Wassertoffe durch die heterogensten Alkyle, welche gleichzeitig in dasselbe Molekül verpflanzt werden, keine Deformationen der Krystallstructur im gewöhnlichen Sinne der Morphotropie erzeugt, sondern daß eine bestimmte Modification sich in Habitus, Spaltbarkeit usw. sehr zähe erhält, allerdings mit der Folge, daß ihre physikalischen Existenzbedingungen sich bedeutend verändern, nämlich das Stabilitätsgebiet nach höheren Temperaturen verschoben wird. Das gilt nicht nur für die regulären und pseudoregulären

Structuren, die mikrokristallinisch sich vollkommen gleich bleiben, trotz der stärksten chemischen Deformationen infolge Substitution durch sehr heterogene Alkyle, sondern auch für andere Kristallstrukturen. Als typisches Beispiel hierfür nenne ich die monokline, pseudotetragonale (d)-Modification mit den ungefähren Axenverhältnissen  $1,4 : 1 : 2,5$ ,  $\beta = 93^\circ$ . Sie erscheint zum ersten Male bei Tertiärammoniumchloroplatinat (noch nicht beschrieben), dann bei Dipropylammoniumchloroplatinat und einer Reihe von höheren secundären Ammoniumsalzen, z. B. Propylisobutyl, Aethylactivamylammonium und -diinactivamylammoniumchloroplatinat; endlich auch bei Methyltriisobutylammonium und Tetraisobutylammoniumchloroplatinat. Trotz der großen Verschiedenheit der Substitution sind die Verschiedenheiten im Axenverhältnis verhältnismäßig sehr geringe bei gleicher oder analoger Spaltbarkeit und außerordentlichem Conservatismus in Habitus und Combinationsflächen. Eine Änderung in der Weise, daß in einer oder mehreren Zonen die Wirkungen nur geringe, in anderen dagegen sehr starke seien, konnte ich nicht constatieren. Ähnlich ist es bei der 1. (b)-Modification des Aethyltriisobutylammoniumhexabromostannates, die ditetragonal mit dem Axenverhältnis  $a : c = 1 : 0,9330$  kristallisiert, und auch bei Methyläthylpropylammoniumchloroplatinat ( $a : c = 1 : 0,9149$ ), sowie bei dem entsprechenden Methylpropylammonium ( $a : c = 1 : 0,9190$ ) und Aethyldipropylammonium ( $a : c = 1 : 0,9094$ ) auftritt. Auch hier sind die Änderungen der Hauptaxe trotz starker chemischer Differenzen verhältnismäßig sehr geringe, der Habitus, Spaltbarkeit, Charakter der Doppelbrechung unverändert, stark dagegen sind die Verlagerungen der Stabilitätsgebiete. Um letzteres jedoch deutlicher hervortreten zu lassen, ist es notwendig, vorher auch noch die Temperaturlagen correspondierender Modificationen, auch bei Chloroplatinaten primärer, secundärer und tertiärer Ammoniumbasen mit denen quaternärer Salze zu vergleichen, was ich einer eigenen Untersuchung vorbehalten muß.

Vielleicht haben wir in der Tatsache, daß bei den höheren Homologen die morphotrope Wirkung der Substitution der acht Wasserstoffatome durch größere Alkyle sich in einer starken Erhöhung der Stabilitätsgebiete gegenüber den niedrigeren Temperaturlagen derselben Modification von niedrigeren Homologen äußert, ein Analogon zu den Erscheinungen bei metameren Salzen zu erblicken. Die Structuren der symmetrischeren Moleküle sind bei letzteren Körpern bei niedrigeren Temperaturen stabil, während sie bei den weniger symmetrischen erst bei höherer Temperatur stabil werden, also zur Herbeiführung der Stabilität einer größeren Energiemenge bedürfen. In ähnlicher Weise mögen überhaupt die Kristallstrukturen, in welche größere Radicale eingetreten sind, zur Stabilisierung einer höheren Temperatur bedürfen als die analogen Structuren, an deren Aufbau sich nur niedrigere Alkyle beteiligen. Wenn aber bei successiver Substitution durch immer größer

werdende Alkyle ein allmähliches Auseinanderrücken der Elemente des Punktsystems stattfindet, so wäre auch begreiflich, daß bei den höheren Homologen die Cohäsion zwischen den Massenpunkten des Systems vermindert wird und infolgedessen umgekehrt die Schmelzpunkte sinken müssen.

### Die topischen Axen; Versuche über isomorphe Mischungen.

Berechnet man die topischen Axen ohne weiteres nach dem jetzigen Verfahren, wonach man behufs Vergleichung der Äquivalentvolumina zweier oder mehrerer Substanzen den Quotienten = Molekulargewicht durch die Dichte zu Grunde legt, so wird im allgemeinen zwar die Qualität der Änderung der Kanten des Elementarparallelepipedes ersichtlich werden, die wahre Größe der Änderung wird aber verzerrt erscheinen, wenn nicht, was wohl selten vorkommen wird, der Ausdehnungscoefficient außerordentlich gering bzw. die Änderungen der specifischen Gewichte dieser zu vergleichenden Substanzen über große Temperaturintervalle nur unmerklich sind und deshalb vernachlässigt werden können. Gerade die Chloroplatinate mit ihrer Verschiebung der Stabilitätsgebiete machen die Vergleichung der specifischen Gewichte und der topischen Axen bei correspondierenden Temperaturen zu unabweisbarer Notwendigkeit, wenn brauchbare Resultate mit der Methode der Bestimmung der topischen Axen erzielt werden sollen. Ein concretes Beispiel möge dieses veranschaulichen: Tetramethyl- und Trimethyläthylammoniumhexachloroplatinat krystallisieren bei gewöhnlicher und höherer Temperatur in regulären Oktaëdern eines hexakisoktaëdrischen Punktsystems mit oktaëdrischem Raumgitter. Die Grenzen dieser Modification nach oben sind zur Zeit nicht feststellbar, während die untere Grenze beim Tetramethylammoniumsalz bei  $-58^{\circ}$  C. und beim Trimethyläthylammoniumsalz bei  $+2^{\circ}$  C. liegt. Da, wie bei Bestimmung der specifischen Gewichte der Chloroplatinate von mir beobachtet wurde, die Temperatur merklichen Einfluß auf die Gewichtsbestimmung ausübt, müssen beide Elementarparallelepiede bei gewöhnlicher Temperatur sich in verschiedenen Zuständen der Dilatation befinden und die Benutzung der bei gewöhnlicher Temperatur an beiden Salzen ermittelten specifischen Gewichte ist deshalb nicht ohne weiteres angängig. Sollen brauchbare Werte sich ergeben, so muß offenbar, falls das Elementarparallelepiped des Tetramethylammoniumsalzes bei  $17^{\circ}$  C. als Vergleichsbasis gewählt wird, dasjenige des Trimethyläthylammoniumsalzes im correspondierenden vergleichbaren Zustande bei  $+77^{\circ}$  C. sich befinden, und es ist deshalb notwendig, das specifische Gewicht des Salzes bei dieser Temperatur zu bestimmen. Analoges gilt für Trimethylnormalpropylammonium- und Methyltriäthylammoniumchloroplatinat, die ebenfalls in der gleichen regulären Modification auftreten, deren untere Grenze beim ersteren Salz bei ca.  $+17^{\circ}$  C. liegt, beim letzteren bei  $+32^{\circ}$  C., weshalb bei diesem letzteren Salze behufs Vergleichung



das spezifische Gewicht bei  $+ 107^{\circ}$  C. bestimmt werden müßte. Es werden daher bei dieser ganzen Gruppe noch viele und mühevoll dilatometrische Bestimmungen an den verschiedenen Salzen und deren Modificationen notwendig sein, um für morphotropische Vergleichen brauchbare Werte zu erzielen, weshalb im Rahmen dieser Arbeit von Berechnung der topischen Axen abgesehen werden mußte. Das Gleiche wird aber wohl von den meisten übrigen Verbindungen gelten. Aber selbst bei Anwendung der hier entwickelten Principien sind Täuschungen nicht ausgeschlossen, wenn nämlich die Modificationen stark überhitzbar und über ihre unteren wirklichen Stabilitätsgrenzen hinaus stark unterkühlbar sind, weshalb zu diesen Untersuchungen am Besten nach einer Seite sich enantiotrop verhaltende Modificationen gewählt werden dürften.

Versuche über isomorphe Mischbarkeit wurden nach zwei Richtungen hin angestellt; es wurde nämlich untersucht die Mischbarkeit von Chloroplatinaten und -stannaten, sowie Chloro- und Bromoplatinaten der nämlichen Basen, ferner die Mischbarkeit von Chloroplatinaten benachbarter homologer Glieder. Es ergab sich dabei folgendes:

Die Chloroplatinate und Chlorostannate sind lückenlos isomorph mischbar. Zu Versuchen wurden gewählt Tetramethylammoniumhexachloroplatinat und -chlorostannat.

Spec. Gewicht 4,844 bei  $16^{\circ}$  C.: Chloroplatinat; Oktaëder oder Kubooktaëder; Farbe rot.

- - 4,78—4,76 bei  $17^{\circ}$  C.; aus wässriger Lösung mit überwiegendem Chloroplatinat; gelbrote Oktaëder.
- - 4,655—4,645 bei  $18^{\circ}$  C.; aus Lösungen mit noch überwiegendem Chloroplatinat; gelbe Oktaëder.
- - 4,608—4,576. Aus Lösungen von annähernden molekularen Mengen; gelbe Oktaëder mit schmalem {104}.
- - 4,547 bei  $17^{\circ}$  C.; aus Lösungen mit überwiegendem Chlorostannat; gelbe Oktaëder.
- - 4,520 bei  $17^{\circ}$  C.; aus Lösungen mit stark überwiegendem Chlorostannat; hellgelbe Oktaëder.
- - 4,508 bei  $17^{\circ}$  C.; reines Chlorostannat; farblose Oktaëder.

Bei den Mischungsversuchen des Tetraäthylammoniumhexachloroplatinates und -chlorostannates ergab sich das gleiche Bild.

Spec. Gewicht 4,712—4,716; reines Tetraäthylammoniumchloroplatinat; rotgelbe Pseudokubotetraëder.

- - 4,702 bei  $16^{\circ}$  C.; aus heißer wässriger Lösung mit großem Überschuß von Chloroplatinat; rötl. Pseudokubotetraëder.
- - 4,67 bei  $17^{\circ}$  C.; aus heißer Lösung mit Überschuß an Chloroplatinat; rotgelbe Pseudokubotetraëder.



- Spec. Gewicht 1,565—1,557 bei 18° C.; aus heißen Lösungen von annähernd molekularen Mengen; gelbl. Pseudokubotetraëder.
- - 1,514 bei 17° C.; aus heißen Lösungen mit Überschuß von Stannat; gelbliche Pseudooktaëder oder Pseudokubotetraëder.
- - 1,504—1,491; aus heißen Lösungen mit starkem Überschuß des Chlorostannates; citronengelbe Pseudooktaëder ohne Lamellen; schlechte Reflexe.
- - 1,477 bei 18° C.; reines Chlorostannat; farblose Pseudokubotetraëder.

Auch die Chloro- und Bromoplatinate derselben Base bilden isomorphe Mischungen in allen Verhältnissen. Verwendet wurden zu Versuchen Tetramethylammoniumhexachloro- und -bromoplatinat. Jedenfalls wären, wenn hier und bei den vorigen Salzen genügend viel Material zur Verfügung gestanden hätte, noch zahlreiche weitere Zwischenglieder darstellbar gewesen.

- Spec. Gewicht 1,811 bei 16° C.; reines Tetramethylammoniumchloroplatinat; rote Oktaëder.
- - 1,873 bei 17° C.; aus heißer Lösung mit größerem Überschuß von Chloroplatinat; entweder nur {100}, oder {100} mit {111}.
- - 1,961—1,950; aus heißen Lösungen mit 3 Thn. Chloro- und 1 Thl. Bromoplatinat; zinnoberrote {111}, selten mit {100}.
- - 2,048 bei 16° C.; aus heißer Lösung mit etwas überschüssigem Bromoplatinat; blutrote {111}, auch {100}.
- - 2,281 bei 17° C.; aus heißer Lösung mit großem Überschuß von Bromoplatinat; kirsch- bis braunrote Krystalle meist nur {111} oder noch schwach {100}.
- - 2,402 bei 18° C.; reines Bromoplatinat; große Oktaëder; schwarzrot.

Während Tetramethylammoniumchloroplatinat (Mol.-Vol. = 306,99) und Tetramethylammoniumchlorostannat (Mol.-Vol. = 318,28) eine verhältnismäßig noch geringere Differenz in den Molekularvolumina haben, die hier direct vergleichbar sind, weil beide den gleichen Umwandlungspunkt besitzen, sind die Differenzen zwischen dem Chloroplatinat und dem Tetramethylammoniumbromoplatinat (Mol.-Vol. 342,54) schon sehr bedeutende Diff. = (35,52); auch hier ist directe Vergleichung angängig, da auch der Umwandlungspunkt des letzteren Salzes jedenfalls sehr nahe dem der zwei anderen liegt. Trotz dieser großen Differenz der Molekularvolumina besteht aber vollkommene Mischbarkeit der beiden Salze.

Um so auffälliger ist es, daß benachbarte homologe Chloroplatinate,

deren Differenz der Molekularvolumina kleiner ist als die obige, keine isomorphe Mischbarkeit correspondierender Modificationen besitzen, wie z. B. die Chloroplatinate von Tetramethylammonium (Mol.-Vol. 306,99) und Trimethyläthylammonium (Mol.-Vol. 330,44). Es schieden sich nämlich aus Lösungen der beiden Salze große Oktaëder ab, spaltbar nach {111}; spec. Gewicht 1,782 bei 16° C.; dasselbe ist fast genau das arithmetische Mittel der spec. Gewichte der beiden reinen Salze, die im stöchiometrischen Verhältnisse 1:1 eintreten. Überhaupt bilden alle diese Chloroplatinate solche Molekülverbindungen vom Verhältnis 1:1; auch die entfernteren Homologen; z. B. erhielt ich aus einer wässerigen Lösung von Tetramethylammoniumchloroplatinat ( $\epsilon$ ) und Methyltriäthylammoniumchloroplatinat ( $\epsilon\epsilon$ ) große reguläre Kubooktaëder, mit teilweise anomaler Doppelbrechung auf {100}; die diagonalen Partien gaben schwache Aufhellung (*Pt* ber. für 1:1 = 31,8%, gef. 31,42%). Spec. Gewicht 1,782. Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

Trimethyläthylammonium- ( $\epsilon$ ) und Dimethyldiäthylammoniumchloroplatinat ( $\delta\delta$ ) schieden große reguläre Oktaëder sowohl aus heißer als kalter wässriger Lösung ab vom spec. Gewicht 1,751 (*Pt* = 32,58 ber. für 1:1 und 32,44% gef.). Spaltbarkeit vollkommen nach {111}.

Es scheint, daß bei diesen Salzen diese stöchiometrischen Mischungen von dem einfachsten Verhältnis der Componenten 1:1 die größte Stabilität besitzen, vielleicht schon aus dem Grunde, weil die Stabilitätsgebiete der beiden Componenten zu weit auseinanderliegen.

Da sich bei den vorausgehenden Untersuchungen die Tatsache der gesetzmäßigen Verschiebung der Stabilitätsgebiete polymorpher Modificationen homologer Reihen nach höheren Temperaturen unzweideutig ergeben hat, dürfte es wohl gerechtfertigt erscheinen, wenn im Anschlusse an diese Arbeit hier die Frage aufgeworfen wird, ob dieses Gesetz auch gelte für alle Salze der verschiedenen Verticalreihen des periodischen Systems und zwar nicht nur für die Elemente, die im eigentlichen Sinne als isomorphe Salze bildende gelten, sondern auch für die Anfangsglieder der Verticalreihen, also z. B. von *Li* bis *Cs* in der Alkalireihe. Daß das fragliche Gesetz für die Salze der isomorphen Elemente gilt, erhellt deutlich aus dem Verhalten der Halogenide des Quecksilbers, deren drei Modificationen  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  (siehe Groth, Chem. Krystallographie I, 240) gesetzmäßige Erhöhungen ihrer Umwandlungspunkte vom Chlorid bis Jodid besitzen. Das Gleiche gilt für die rhombische und trigonal-skalenoëdrische Modification der Carbonate von Magnesium bis Baryum. Während die Aragonitmodification bei Magnesiumcarbonat noch tief unter 0° C. liegt, und die Calcitmodification hier und beim Kalkspat die bei gewöhnlicher bis höherer Temperatur stabile Modification darstellt, ist die erstere Modification beim Calciumcarbonat bereits soweit emporgehoben, daß sie über 0° C. metastabil erscheint; bei

dem nächst höheren Homologen, dem Strontiumcarbonat, sind die rhombische und trigonale Modification noch höher gelegen, sodaß erstere schon von gewöhnlicher Temperatur bis ca.  $700^{\circ}$  C. stabil ist, und von dieser Temperatur an erst das Stabilitätsgebiet der trigonalen beginnt; dasselbe muß also für die trigonale Modification beim Baryumcarbonat noch höher liegen, während die rhombische auch hier noch von gewöhnlicher Temperatur aufwärts stabil ist. Aber auch bei den isomorphen Alkalisalzen liegen derartige regelmäßige Steigerungen der Umwandlungspunkte vor, welche der Steigerung des Atomgewichtes parallel gehen. Es sei hier vor allem hingewiesen auf die Nitate des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums, die eine trigonale, stark doppeltbrechende, optisch negative Modification besitzen, deren unterer Umwandlungspunkt beim Kalisalpeter bei ca.  $130^{\circ}$  C. liegt, bei Rubidiumnitrat bei  $219^{\circ}$  C. und beim Cäsiumnitrat über dem Schmelzpunkte, wie sich aus dem Verhalten der Mischungen dieses Salzes mit Rubidiumnitrat ergibt. Man sieht also, daß in diesen kleinen Molekülen, in welchen schon das Atomgewicht der niedrigsten Substituenten den Hälftebetrag des Gesamtmolekulargewichtes überschreitet, die Änderungen der Umwandlungspunkte mit Änderung der Substituenten sehr große sind, was nicht Wunder nehmen kann, da in den großen Molekülen der Chloroplatinate, z. B. von Tetramethylammonium, schon die Ersetzung eines Methyls durch Aethyl in der Ammoniumgruppe Verschiebungen der Stabilitätsgrenzen von unten nach oben im Betrage von  $60^{\circ}$  C. bewirkt. Würde bei krystallographischen Untersuchungen isopolymorpher Gruppen auf die Feststellung der Umwandlungspunkte mehr Gewicht gelegt als dies bisher vielfach geschehen ist, so würde jedenfalls diese Gesetzmäßigkeit in der Erhöhung derselben noch an vielen Salzen nachgewiesen werden. Freilich ergibt sich dann auch die Notwendigkeit, die topischen Parameter, optischen Eigenschaften usw. nur bei correspondierenden Temperaturen zu vergleichen, wie dies von mir für die alkylsubstituierten Chloroplatinate auf S. 609 auseinandergesetzt wurde, besonders dann, wenn die Änderungen der optischen Eigenschaften, der specifischen Gewichte usw. bei Temperaturänderungen nicht ganz minimale sind und deshalb vernachlässigt werden können, was jedenfalls nur selten der Fall sein wird.

Die Modificationen der Salze der Anfangsglieder stehen nun in der Regel scheinbar ganz isoliert, bilden keine isomorphen Mischungen mit denen der höheren Glieder und des Ammoniums, sodaß es den Eindruck macht, als ob diese Salze eigene polymorphe Gruppen bilden, die mit den isopolymorphen der höheren Glieder in keiner polymorphen Beziehung stehen. Ich behaupte nun folgendes: Sämtliche Elemente einer Verticalreihe des periodischen Systems bilden in ihren Salzen einheitliche polymorphe Gruppen, in denen mit Zunahme des Atomgewichtes die Umwandlungspunkte eine gesetzmäßige Erhöhung erfahren. Die relativ niedrigste



Temperaturlage für ihre polymorphen Modificationen besitzen die Salze des Anfangsgliedes einer Reihe, welches das niedrigste Atomgewicht hat; die relativ höchste Temperaturlage für die correspondierenden Modificationen kommt dem Endglied einer Verticalreihe mit dem höchsten Atomgewichte zu, während die übrigen Glieder eine intermediäre Lagerung haben, je nach der Größe des Atomgewichtes. Es werden also, dieses Princip auf ein concretes Beispiel angewendet, nämlich auf die Reihe der Monohalogenide der Alkalien, bei welchen die Atomgewichte der Alkalimetalle gegenüber dem Chloratome sehr stark ins Gewicht fallen, der hexakisoktaëdrischen Modification des Chlornatriums eine correspondierende ebenfalls hexakisoktaëdrische beim Chlorkalium usw. entsprechen, die aber erst bei höheren Temperaturen stabil ist, während die pentagonikositetraëdrische des Chlorkaliums bei dem Chlornatrium tiefer unter  $0^{\circ}$  C. und beim Lithiumchlorid noch tiefer gelegen sein muß.

Es sprechen mehrere Gründe für die Berechtigung der Annahme von einheitlichem Polymorphismus für sämtliche Glieder innerhalb einer Verticalreihe und einer gesetzmäßigen Erhöhung der Umwandlungspunkte ihrer polymorphen Modificationen. Bei den Nitraten der Alkalien ist dieses direct an der trigonalen Modification zu beobachten. Dieselbe erscheint bei allen Salzen von Lithiumnitrat bis Rubidiumnitrat in außerordentlich ähnlichen Winkeln und übereinstimmenden optischen Eigenschaften.

$NO_3Li$	$NO_3Na$	$NO_3K$
$(400):(010) = 74^{\circ} 20'$	$73^{\circ} 37'$	$73^{\circ} 24'$

Die Umwandlungspunkte dieser Modification gegen die rhombische des Kalisalpers sind beim Lithium- und Natriumnitrat nicht bekannt, wären aber beim Natriumnitrat vielleicht durch sehr starke Abkühlung bestimmbar, da sie nach obiger Auffassung tiefer unter  $0^{\circ}$  C. liegen müssen. Beim Kalisalpers liegt der correspondierende Umwandlungspunkt höher, nämlich bei  $420^{\circ}$  C., beim Rubidiumnitrat noch höher, bei  $249^{\circ}$  C., und beim Cäsiumnitrat über dem Schmelzpunkte.

Ist die obige Auffassung richtig, dann müssen auch in großen Salz-molekülen, in denen das Atomgewicht, z. B. der Alkalisubstituenten, nicht so vorwiegt, als in dem kleinen Molekül der Nitate, die Umwandlungspunkte näher zusammenrücken, sodaß hier die gleiche correspondierende Modification an den Salzen aller Elemente einer Verticalreihe innerhalb des Temperaturintervalles ca.  $0^{\circ}$ — $100^{\circ}$  C. stabil wird, wie dieses z. B. bei den Metaperjodaten der Alkalien der Fall ist. Sowohl Lithium- als Rubidiummetaperjodat und die intermediären wie  $Na_2J_2O_8$  und  $K_2J_2O_8$  existieren in einer bei gewöhnlicher Temperatur stabilen tetragonalen Modification mit gleichem Habitus und sehr ähnlichen Winkeln. Einen analogen Fall stellen die alkylsubstituierten Chloromercuriate mit dem Verhältnisse 1 : 6 dar vom



Typus des Salzes  $Hg_6Cl_{13}N(CH_3)_4$ , sowie die Sulfinchloromercuriate, in welchen der Einfluß des schweren Restes  $Hg_6Cl_{13}$  so stark überwiegt, daß die Einführung verschiedener Alkyle und die Substitution von  $N$  durch  $S$  keine nennenswerten Verschiebungen der Stabilitätsgrenzen hervorzubringen vermögen, weshalb alle diese Salze bei gleicher Temperatur in derselben Modification auftreten. (S. Groth, Chem. Krystallographie, I, 383.)

Einen schwerwiegenden Beweis für die Richtigkeit meiner Auffassung dürfte das Verhalten der alkylsubstituierten Ammoniumsalze gegenüber demjenigen der unsubstituierten Salze bilden. Bei der Ersetzung der Wasserstoffe des Ammoniums durch Alkyle erfolgt nämlich eine mehr oder minder bedeutende Verschiebung der Stabilitätsgrenzen, sodaß, wenn z. B. eine Erhöhung der Umwandlungspunkte eintritt, die substituierten Ammoniumsalze bei gewöhnlicher Temperatur in den Modificationen der Natriumsalze erscheinen müssen. Bei Tetramethylammoniumchloroplatinat z. B., das ein verhältnismäßig großes Molekül hat, beträgt z. B. die Verschiebung (nach abwärts) der hexakisoktaëdrischen Modificationsgrenze ca.  $58^{\circ}C.$ , bei kleinmolekuligen Salzen, z. B. den Nitraten, dürfen daher noch stärkere Verschiebungen erwartet werden. Bei den Nitraten liegen nun solche Verschiebungen tatsächlich vor. Tetramethylammoniumnitrat besitzt bei gewöhnlicher Temperatur eine (nach meiner Beobachtung) bei Zimmertemperatur metastabile <sup>1)</sup> trigonale Modification, deren  $(100):(111) = 44\frac{1}{3}^{\circ} - 47\frac{1}{3}^{\circ}$  stark an die trigonale Modification des Natrium- und Kaliumnitrates erinnert; ebenso herrscht Übereinstimmung in den optischen Eigenschaften. Da nach meinen Beobachtungen an den Chloroplatinaten (die später veröffentlicht werden), diejenigen der tertiären Amine relativ höhere Umwandlungspunkte haben, als die der quaternären Ammoniumbasen, ist es sicherlich auch kein Zufall, daß das Triäthylammoniumnitrat eine bei gewöhnlicher Temperatur stabile Modification besitzt, die in Winkeln und Habitus der rhombischen des Kaliumnitrates außerordentlich nahe steht, sodaß sie schon fälschlich als isomorph damit bezeichnet wurde. Wie beim Kaliumnitrat eine Erhöhung der Umwandlungspunkte gegenüber dem Natriumnitrat stattgefunden hat, so auch bei diesen zwei substituierten Nitraten. Der Beweis wird noch verstärkt durch das Verhalten des Tetramethylammoniumchromates, bei welchem durch die Substitution wieder eine so starke Erhöhung eintrat, daß die Stabilitätsgrenze der Modification des Natriumsulfates erreicht wurde, und deshalb beide Salze bei gewöhnlicher Temperatur in übereinstimmender Modification auftreten. Wenn nun diese substituierten Ammoniumsalze, die ihrerseits correspondierende Modification mit den Ammoniumsalzen selber nur bei anderer Temperaturlage besitzen, in Modificationen der correspon-

1) Die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Form ist tetragonal. Es sind kurze Prismen, an denen nur noch die Basis ausgebildet ist. Optisch negativ.

dierenden Natriumsalze auftreten können, so müssen die Modificationen dieser Natriumsalze auch dem betreffenden unsubstituierten Ammoniumsalze und damit auch den mit den letzteren isomorphen Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalzen zukommen und eigentümlich sein; und der Unterschied kann sich nur auf die allerdings sehr verschiedenen Temperaturlagen ihrer Stabilität beziehen.

Dadurch gewinnen aber die substituierten Ammoniumsalze, die wegen ihrer reichen, gesetzmäßigen polymorphen Beziehungen und Verschiebungen der Umwandlungspunkte ohnehin schon von großem Interesse sind, eine noch erhöhte Bedeutung für die chemische Krystallographie. Es dürfte sich nach meinen Erfahrungen empfehlen, vor allem die quaternären Salze verschiedener anorganischer Säuren, wie  $SO_4H_2$ ,  $CrO_4H_2$ ,  $NO_3H$ , vom Tetramethyl bis Tetraäthyl mit allen zwischenliegenden gemischten Basen zu untersuchen, sowie die tertiären von den Trimethyl- bis Triäthylsalzen, von secundären und primären Salzen dagegen besonders diejenigen mit höheren Alkylen.

Die Gruppe der Chlorate, mit welcher ich selber zur Zeit beschäftigt bin, dürfte an Reichhaltigkeit vielleicht noch von den Nitraten übertroffen werden; aber auch die Sulfate, deren Polymorphie etwas einfacher sich zu gestalten scheint, dürften die Erwartungen, die Groth in seinem Werke, Chem. Krystallogr. II, 74, ausspricht, vollauf rechtfertigen. Da aber die meisten Sulfate, Nitrate und Chlorate mit Ausnahme der Tetramethylverbindungen in Wasser sehr leicht löslich und besonders die Salze der tertiären Amine etwas zerfließlich sind, so werden diesbezügliche Untersuchungen mit ziemlich großen Schwierigkeiten verbunden sein.

Ob nun die Anfangsglieder der Verticalreihen mit den höheren isomorphe Salzmischungen eingehen können oder nicht, dürfte nach den im Vorausgehenden entwickelten Gedanken davon abhängen, ob die Grenzen der Stabilitätsgebiete ihrer isopolymorphen Modification sich annähernd decken oder nur teilweise oder gar nicht. Ersterer Fall wird nur bei größeren Molekülen zu erwarten sein, in denen der Gewichtsanteil des sich gleich bleibenden Radicals denjenigen der Substituenten bedeutend überwiegt, wie z. B. bei den Metaperjodaten der Alkalien, bei welchen nach einer allerdings noch näher zu prüfenden Angabe Eakle's das Natriumperjodat isomorphe Mischungen mit Kaliummetaperjodat bilden soll.

Im Falle vollständiger oder annähernd vollständiger Congruenz der Grenzen — besonders auch wenn die infolge der Temperaturverschiedenheit auftretende verschiedene Ausdehnung der Punktsysteme keine bedeutende ist — muß lückenlose Mischbarkeit entstehen.

Wenn dagegen, z. B. bei isodimorphen Salzen, nur noch der untere Teil des Stabilitäts- bzw. Metastabilitätsgebietes der relativ höherer Temperaturlage entsprechenden Modification mit dem oberen Teilstücke des-

jenigen der relativ niedrigerer Temperaturlage entsprechenden Modification sich decken, dann muß begrenzte Mischbarkeit, die überdies noch mit der Temperatur sich ändert, bestehen, sodaß bei bestimmten Temperaturlagen, wo nämlich die Deckungsgrenzen überschritten werden, überhaupt keine Mischbarkeit mehr möglich ist.

Wenn, wie in kleineren Molekülen, etwa bei Sulfaten oder Nitraten der Alkalien, die Grenzen der Modificationen durch große Temperaturintervalle getrennt sind, infolge der außerordentlich starken Verlagerung derselben mit Erhöhung des Molekulargewichtes, dann kann überhaupt keine Mischbarkeit mehr möglich sein. Bei den verhältnismäßig großen Molekülen der Chloroplatinate zeigte sich ja schon infolge der Verschiedenheit der Temperaturlage derselben correspondierenden Modification der Mangel an isomorpher Mischbarkeit und das Bestreben, stabilere Systeme in den sogenannten Molekülverbindungen zu bilden.

### Berichtigungen.

Seite 534 Zeile 49 bis 46 v. u. lies:	$a:\underline{a} = (400):(400) = 90^{\circ}27'$	
	$\underline{b}:\underline{b} = (0\overline{7}0):(\underline{04}0)$	89 30 (nicht $89^{\circ}40'$ )
	$a:\underline{b} = (400):(0\overline{7}0)$	90 5
	$\underline{a}:\underline{b} = (400):(040)$	89 59
- 534 - 43 bis 8 v. u. -	$\underline{b}:\underline{c} = (040):(004)$	89 57
	$\underline{b}:\underline{c}_1 = (040):(00\overline{4})$	89 56
	$\underline{b}:\underline{c} = (0\overline{7}0):(004)$	89 57
	$\underline{b}:\underline{c}_1 = (0\overline{7}0):(00\overline{4})$	89 55
	$\underline{a}:\underline{c} = (400):(004)$	90 3
	$\underline{a}:\underline{c}_1 = (400):(00\overline{4})$	90 6
- 534 - 4 v. u. lies:	$\underline{a}:\underline{c} = (400):(\underline{4}\overline{4}4)$	54 37
- 534 - 2 v. u. -	$\underline{a}:\underline{c}_5 = (400):(\overline{4}44)$	54 39
- 535 - 4 v. o. -	$\underline{a}:\underline{c}_3 = (400):(\underline{4}\overline{4}4)$	54 29
- 535 - 3 v. o. -	$\underline{b}:\underline{c}_5 = (040):(\overline{4}44)$	54 56
- 535 - 6 v. o. -	$\underline{c}:\underline{c}_5 = (\underline{4}\overline{4}4):(\underline{4}\overline{4}4)$	70 45
- 540 sind in der Tabelle folgende Symbole einzusetzen:		

$(\underline{4}\overline{4}4)$ für $o$	$(\underline{4}\overline{4}4)$ für $o_4$
$(\overline{4}44) > o_1$	$(444) > o_5$
$(\overline{4}\overline{4}4) > o_2$	$(4\overline{4}4) > o_6$
$(\overline{4}4\overline{4}) > o_3$	$(44\overline{4}) > o_7$



## XXXIV. Auszüge.

**1. N. Font y Sagué** (in Barcelona): Vorkommen von Tremolit zu Gualba bei Montseny (Buttl. Inst. cat. d'Hist. Nat. 1908, 94).

Der Tremolit kommt hier im Contact eines weißen, krystallinen, sehr reinen Kalksteines mit einer gewaltigen Pegmatitmasse vor. Die Metamorphose des ursprünglichen Kalksteines wird der hydrothermalen Tätigkeit zugeschrieben, welche die Bildung des Pegmatites begleitete bzw. derselben nachgefolgt ist. Zwischen dem Kalkstein und dem Pegmatit findet sich eine Lage von 5—10 cm, bestehend aus perlmutterglänzendem, weißem oder (wegen beigemengten Serpentin) hell grünlichem Tremolit, welcher faserige bis stenglige Structur besitzt und in strahligen Aggregaten auftritt. Der Kalkstein ist am Contact serpentinisirt und Verf. hegt die Hoffnung, es werden sich noch weitere Contactsilicate dort finden. In einem anderen Steinbruche mit denselben Kennzeichen treten andere, durch Thermalmetamorphismus gebildete Mineralien auf, wie Granat, Epidot, Steatit, daneben Chlorit, Pyrit, Pyrrhotin, Mißpickel.

Ref.: V. Souza-Brandão.

**2. S. Calderon** (in Madrid): Über den Greenockit von Picos de Europa (Bol. Real. Soc. Esp. Hist. Nat. Febr. 1908, 8, 98).

Auf graulicher Blende aus Andara, von derjenigen der gewöhnlichen Vorkommen der Gegend und überhaupt des ganzen zinkführenden Gebietes von Nordspanien auffallend abweichend, zeigen sich, den Spaltungs- und alten Bruchflächen anhaftend, sehr dünne krustenartige Ausblühungen von zeisiggelber Farbe, deren Greenockitnatur die chemische Analyse erwiesen hat. Das Mineral schreitet auf Ablösungsflächen der Blende nach deren Innerem fort.

Ref.: V. Souza-Brandão.

**3. J. Calafat y León** (in Madrid): I. Über die Thermoluminescenz der Mineralien (Bol. Real. Soc. Esp. Hist. Nat. April 1907, 7, 160). II. Thermoluminescierende Mineralien Spaniens (Ebenda, April 1908, 8, 184).

I. Verf. prüfte die verschiedensten Mineralien auf Luminescenz durch die Wärme, indem er kleine Mengen derselben im gepulverten Zustande auf eine mit einem Bunsenbrenner erhitze, aber nicht glühend gemachte Metallplatte brachte, und zwar im verdunkelten Zimmer, um die kleinsten Effecte beobachten zu können. Er schließt von den luminescierenden Mineralien die Metallsulfide aus, welche beim Aufleuchten einen Geruch nach schwefeliger Säure verbreiten,



somit die Lichterscheinung der Verbrennung des in ihnen enthaltenen Schwefels verdanken. Das Erscheinen einzelner leuchtender Punkte innerhalb der Pulvermasse beweist zwar die Anwesenheit eines lumineszierenden Körpers in kleiner Menge, zugleich aber auch, daß der Hauptkörper nicht luminescierend ist. Eigentlich thermoluminescent sind nur diejenigen Mineralien, welche ein andauern des und allgemeinen Leuchten, wie eine Verbrennung ohne Flamme, zeigen, wie die Sulfide der Erden, nachdem sie dem Tageslicht ausgesetzt worden sind.

Die Thermoluminescenz kann von sehr verschiedener Farbe sein: rot, rötlich-orangerot, orangerot, gelblich-orangerot, gelb, grün, grünlich-blau, blau, violett. Die gelbe und orangerote Farbe scheint den Calciumcarbonat-enthaltenden Mineralien (Kalkstein), die grüne den Phosphaten, die blaue den Sulfiden eigen zu sein, während vom Rot nichts eruiert werden konnte. Die Intensität ist auch sehr wechselnd; bald ist das Leuchten kaum bemerkbar, selbst in völliger Dunkelheit, bald selbst am Tage gut zu beobachten. Einige Mineralien zeigen die Lichterscheinung in ungewöhnlicher Schönheit. Die Dauer des Leuchtens ist im allgemeinen sehr kurz, und desto kürzer, je feiner die Substanz pulverisiert ist, einige Sekunden für feines Pulver, bis 1 Minute und mehr für gröberes Pulver und Stückchen. Es gibt Ausnahmemineralien, welche bis 1 Stunde lang luminescieren, bald kontinuierlich abnehmend, bald mit einer plötzlichen starken Intensitätsabnahme kurz nach dem Anfange des Leuchtens. Die Farbe kann sich auch während des Leuchtens ändern, wie bei einem sibirischen Fluorit, wo sie zuerst grün ist und sich dann auf einmal in violett wandelt.

Die Thermoluminescenz war: rot im Hydrozinkit, Erythrin, Calamin, Thonschiefer; orangerot im Aragonit, gelb in oolithischem Kalkstein, Calcit, Marmor, Baryt, Kalkstein, Disthen, Glaukonit, Serpentin; grün im Phosphorit, Apatit, Vesuvian; blau im Zinnober, pisolithischem Kalkstein, Cerussit, Baryt, Wolframit, Cölestin, Phosphorit, Sillimanit, Ottrelith; violett im Fluorit und Pyrit. Es darf nicht verwundern, daß eine und dieselbe Mineralart unter mehr als einer Farbe steht. Es sind dann Mineralien von verschiedenen Fundorten gemeint, und Ref. hat die Angabe der letzteren unterdrückt, um dieses Referat nicht übermäßig zu verlängern.

II. Diese Mitteilung enthält die Aufzählung einer großen Menge von thermolumineszierenden Mineralien, nach der Farbe des Leuchtens eingeteilt, zu deren detaillierter Kenntnisnahme auf die Originalabhandlung verwiesen werden möge. Die Mineralien [und Gesteine] selbst sind außer den oben genannten Smithsonian, Dolomit, Thon, Kaolin, Mergel, Amiant, Tremolit, Bergleder, Glimmer, Chlorit, Feuerstein, Halbopal, Cassiterit, Eisenglanz, Talkschiefer, Talk, Hornblende, Gigantolith, Pinit, Quecksilberhornerz, Aktinolith, verschiedene Feldspäte, Turmalin, Cordierit, Quarz, Malachit, Sahlit.

Ref.: V. Souza-Brandão.

**4. E. H. Pacheco (in Madrid): Bericht über das Vorkommen eines radioactiven Minerals im Granit von Albalá (Caceres)** (Bol. Real. Soc. Esp. Hist. Nat. Nov.—Dec. 1908, 8, 420).

In einem im Granit des genannten Ortes auftretenden Quarz-Phosphoritgange (Phosphoritlagerstätte des Hügels von Las Perdices) kommt Chalkolith in zahlreichen Plättchen vor, wie schon früher Mallada und Egozcue in deren »geologisch-montanistischer Beschreibung der Provinz Caceres« bekannt gemacht haben. Der Chalkolith bildet schöne quadratische Plättchen von 1—4 mm Seitenlänge und intensiv grüner Farbe, die stark radioactiv sind, wie die Entwicklung einer photographischen Platte gezeigt hat, auf welche eine Stufe des Mineralen

während sehr kurzer Zeit einwirkte. Der Chalkolith siedelt sich besonders im zersetzten Granit der Salbänder, auf den Berührungsflächen des Gangquarzes und Phosphorites mit dem Muttergestein und unter den eisenschüssigen Substanzen an, welche die Hohlräume des Quarzes ausfüllen, was zu beweisen scheint, daß die Bildungszeit des Mineralen, nach der Verfestigung des Granites, ja nach der Bildung der Quarz-Phosphoritgänge fällt.

Ref.: V. Souza-Brandão.

**5. A. Eleizgui (in Madrid): Ein neues Mikroskopmodell für den Hörsaal** (Bol. Real. Soc. Esp. Hist. Nat. Nov.—Dec. 1908, 8, 442).

Dieser von Reichert in Wien construierte Apparat besteht in einem gewöhnlichen Mikroskop, an welchem man den Tisch entfernt hat, um ihn durch einen relativ sehr großen, excentrischen und vom Stativ unabhängigen Tisch zu ersetzen. Auf letzterem lassen sich nahe der Peripherie zwölf Präparate radial anordnen, und zwar je auf einem Gestell, welches um ein wenig in verticaler Richtung verstellbar ist, wodurch jedes Präparat für sich auf den in bestimmter Höhe verbleibenden Tubus eingestellt werden kann. Der Tisch läßt sich grob mit der Hand und fein mittels einer Schraube ohne Ende drehen, um die Präparate nacheinander in die Axe des Tubus zu führen. Zwei weitere Schrauben bewirken eine Bewegung des Tisches als Ganzes in verticaler Richtung und eine horizontale Translationsbewegung in der Richtung, welche die Tischaxe mit der Tubusaxe verbindet, um die Präparate auch radial in die letztere Axe zu bringen. Nachdem von einem Beobachter jedes Präparat mittels der zugehörigen Vorrichtung eingestellt worden ist, braucht jeder weitere Beobachter nur den Tubus auf eines der Präparate einzustellen, damit zugleich jedes der anderen elf Präparate beim Drehen unter den Tubus sich in der richtigen Höhe befindet. Die Abbildung zeigt zwar nichts von einer Polarisationsvorrichtung, es liegt aber auf der Hand, daß man eine solche an den übrigen für Vorlesungen sehr nützlich erscheinenden Apparat anbringen kann.

Ref.: V. Souza-Brandão.

**6. D. J. Cisneros (in Madrid): Der Cölestin des Vuelo del Aguila** (Ebenda Nov.—Dec. 1908, 8, 456).

In der Umgebung des genannten Ortes, etwa 7 km nördlich von San Vicente de Raspeig in der Provinz Alicante, findet sich von rotem Eisenocker imprägnierter Cölestin in großen Mengen. Er bildet einige Centimeter mächtige Lagen in lilafarbigem Mergeln, welche unter sandigem Kalkstein der unteren Kreide (des Aptiens) liegen. Neben den rötlichen Massen finden sich auch schöne hellblaue Krystalle und Massen von hellerer Farbe. Der Cölestin wird hier von Eisenocker, geringen Mengen Schwefels, plattenförmigen und faserigen Gyps, Pyrit und Calcit zum Teil in wasserhellen, gut durchsichtigen Krystallen (isländischem Spat) begleitet. Die Menge des Cölestins ist eine sehr große; Stücke desselben, welche die Grobarbeiten des Ackerbaues vom Grunde losreißen, liegen umhergestreut auf dem Felde.

Ref.: V. Souza-Brandão.

**7. Ferrando (in Madrid): Über einen abnormen Winkel am Calcit** (Ebenda Febr. 1907, 7, 95).

Verf. fand an einem Spaltungs-rhomboëder von Calcit die Polkantenwinkel durchweg gleich  $72^{\circ}$  C. Die Messungen wurden mit einem guten Fuess'schen

Goniometer vorgenommen und von verschiedenen Beobachtern bestätigt. Herr Arévalo analysierte eine demselben Rhomboëder entnommene Spaltungsplatte und fand reines  $\text{CaCO}_3$ . Das Rhomboëder war übrigens durchsichtig genug, um die charakteristische Doppelbrechung zu zeigen.

Ref.: V. Souza-Brandão.

**8. Ll. Tomás (in Barcelona): Einige spanische Mineralvorkommen** (Buttl. Inst. cat. d'Hist. Nat. 1907, 24).

Auf einer Kupfergrube in der Nähe von Orsavinyá, Provinz Barcelona, hat Verf. folgende Mineralien beobachtet und gesammelt: Chalkopyrit, die Hauptmasse der Erze bildend, zum Teil irisierend, Azurit, Malachit (faserig), Bornit, Fahlerz (nicht näher bestimmt), Limonit, im eisernen Hut und in der Masse der Kupfererze, Pyrit in kleinen Würfeln, Magnetit (zum Teil polar-magnetisch), Pyrolusit. Die Gangmasse besteht aus Calcit, weiß und dicht, Kaolin und Granatfels, letzterer der Hauptsache nach verwittert und zwischen den Fingern zu Pulver zerreiblich. Er enthält kleine, aber gut krystallisierte Granaten der Varietäten Grossular, Almandin, auffallender Weise auch Melanit, daneben Vesuvian. In geringer Entfernung von der Arbeitsstelle finden sich ausgedehnte, aber wenig mächtige, horizontale Lagen von etwas unreinem Graphit, welche so oberflächlich liegen, daß sie an den Einschnitten der Gebirgswege zutage treten. Auf einer anderen zu Conflent in den catalonischen Pyrenäen gelegenen Kupfergrube kommt Polybasit vor, der von Catalonien bis zum heutigen Tage nicht angegeben wurde.

Ref.: V. Souza-Brandão.

**9. N. Font y Sagué (in Barcelona): Über das Vorkommen des Vesuvians auf der Grube von Orsavinyá** (Ebenda 1908, 26).

Der in der referierten Arbeit erwähnte Vesuvian kommt in kleinen (von einigen Millimetern bis nahe 1 cm messenden), prismatischen, der Länge nach fein gestreiften Krystallen von gelber Farbe und harzartigem Glanz vor. Sie finden sich neben größeren honiggelben Granatkrystallen im Bornit eingewachsen, welcher letzterer um die Granatkrystalle herum bis zu einer Dicke von einigen Millimetern in Malachit umgewandelt ist. Die Vesuviankrystalle schmelzen leicht vor dem Lötrohre unter Bildung einer schwarzen Perle, werden erst nach der Schmelzung von Säuren leicht angegriffen und geben die Reactionen des Eisens und Kupfers, was wohl von einer Imprägnation mit dem einbettenden Bornit und nicht von chemisch gebundenem Kupfer, wie beim Cyprin, herrührt.

Ref.: V. Souza-Brandão.

**10. Derselbe: Neue Vorkommen von Molybdänit** (Ebenda 1908, 14, 46).

Außer an den drei catalonischen Localitäten, welche Verf. früher in diesen Berichten mitteilte, ist der Molybdänit von demselben nun zu Montseny gefunden worden, wo das Mineral kleine taschenartige Ausfüllungen in einem fast ausschließlich aus Granat bestehenden Gestein bildet, wie am Costabona in den Pyrenäen. Verf. drückt die Hoffnung aus, dieses Mineral würde sich noch an anderen Orten Cataloniens finden lassen, besonders dort, wo sich ein intensiver Metamorphismus kundgibt.

Zum fünften Male ist dieses Mineral in Catalonien und zwar in einem Brunnenschacht gefunden worden, welcher im Hofe eines Hauses zu Sarriá nieder-



gebracht wurde. Der durchbrochene Granit ist an der Terrainoberfläche stark verwittert, wenige Meter nach der Tiefe zu aber schon frisch. Es ist der normale Granit der Gegend, ziemlich dunkel wegen eines großen Gehaltes an schwarzem Glimmer. Der Molybdänit kommt 8 m unter der Oberfläche in einem aus großen Quarz- und intensiv rosenroten Feldspatkrystallen bestehenden Pegmatit vor, welcher ohne Discontinuität bezw. ohne scharfe Abgrenzung in den glimmerreichen normalen Granit übergeht (Schliere). Dann erscheint der Molybdänit stets mit radialstrahligem Epidot vergesellschaftet; dagegen kommt Epidot auch allein für sich vor. Begleiter wenig Pyrit.

Ref.: V. Souza-Brandão.

**11. M. Faura y Sans (in Barcelona): Der Phosphorit in Catalonien** (Buttl. Inst. cat. d'Hist. Nat. 1908, 66).

Der Phosphorit tritt hier in paläozoischen (carbonischen) Lyditen verschiedener Farbe (rein weißen bis fast schwarzen) zu Sta. Creu d'Olorde und Malgrat auf, und zwar in der Gestalt aschgrauer Knollen von gewöhnlich 5 bis 10 cm Durchmesser, welche aus alternierenden concentrischen Schalen von Phosphorit und Quarz zusammengesetzt sind und von kleinen Quarzinfiltrationen (Adern) durchzogen werden. Diese Knollen werden von Quarzitlagen überdeckt und lassen sich herauschälen, sobald man die Decklagen mit dem Hammer entfernt hat. Eben weil er im harten, schwer anzugreifenden Quarzit (Lydit) eingeschlossen ist, wird der Phosphorit hier nicht gewonnen.

Ref.: V. Souza-Brandão.

**12. N. Font y Sagué (in Barcelona): Nickel- und Kobaltminerale am Albiol in der Provinz Tarragona** (Ebenda 1908, 88).

Beim Besuche einer alten, verlassenen Blei- und Zinkgrube in der Nähe des Albiol bemerkte Verf., daß neben den weißen Massen der aus dem Bleiglanze und der Blende durch Verwitterung hervorgegangenen Carbonaten sich auch grünliche Flecken an den Wänden und dem Dache der Grubenräume zeigten, welche Verf. im ersten Augenblick für Kupfersalze hielt, trotzdem die Farbe nicht gerade diejenige des Malachits war. Später aber beim Besuche einer anderen, von der ersteren etwa um 1 km entfernten Grube fand er auf deren Halde Erzstufen, in denen Bleiglanz und Blende mit anderen Mineralien gemengt waren, deren Farben für Nickel- und Kobaltminerale typisch sind, wie dies schon die Verwitterungsproducte Nickel- und Kobaltblüte bezeugten. Damit war der Ursprung der grünlichen Massen der ersteren Grube gegeben. Die Nickel- und Kobaltminerale, — Nickelin und Kobaltin —, welche hier zum ersten Male aus Catalonien angegeben werden, bilden neben vorherrschender Blende und Bleiglanz die Vererzung von Quarzgängen an der genannten Localität, welche nahezu parallel nach der Nordsüdrichtung streichend primäre (?) Thonschiefer durchsetzen. Blende und Bleiglanz in inniger Vergesellschaftung füllen kleine taschenförmige Räume im Quarze, aber die Blende, plattenförmig und von chocoladenbrauner Farbe, herrscht stark vor. Nickelin und Kobaltin begleiten speciell den Bleiglanz, von welchem sie so zu sagen eingeschlossen werden, sodaß sie dort fehlen, wo nur Blende auftritt und mit zunehmendem Bleiglanze ebenfalls zunehmen.

Ref.: V. Souza-Brandão.



**13. D. Vorländer (in Halle): Systembestimmung und Axenbilder flüssiger Krystalle (Zeitschr. f. phys. Chem. 1908, 61, 166—170).**

Alle organischen, krystallinisch-flüssigen Verbindungen sind stark doppelbrechend. Krystalle mit abgerundeten Kanten und Flächen, z. B. p-Azoxypheholäther, ölsaures Ammoniak, sind optisch einaxig. Die flüssigen Krystallstäbchen von Azoxybenzoesäureäthylester und Azoxyzimtsäureester löschen gerade aus. Rechteckige Blättchen, Stäbchen und pyramidenartige flüssige Krystalle von Azoxybromzimtsäureester gehören wahrscheinlich dem tetragonalen System an. Ganz oder teilweise pseudoisotrope Schmelzen liefern im convergenten Licht prachtvolle einaxige Bilder; die Erscheinung im parallelen und convergenten Licht entspricht dem Verhalten von optisch-einaxigen Platten, senkrecht zur Axe geschnitten, und ist besonders gut beim Anisolaminozimtsäureester zu beobachten. Beim Aufdrücken auf ein Präparat hiervon tritt Verzerrung und ein Curvensystem, ähnlich dem der zweiaxigen Krystalle, auf; im parallelen Licht erscheint dann ein hellanisotroper Zustand. Beim Drehen des Präparates öffnet sich das Kreuz etwas.

Ref.: B. Goßner.

**14. R. Marc (in Jena): Über die Krystallisation aus wässerigen Lösungen (Ebenda 385—398).**

Nach der Diffusionstheorie (Nernst, Bruner) ist die Krystallisationsgeschwindigkeit bedingt durch die Diffusionsgeschwindigkeit, also proportional dem Konzentrationsgefälle und der Oberfläche, während Verf. die Existenz einer wahren Krystallisationsgeschwindigkeit für wahrscheinlich hält, entsprechend einem meßbaren Verlaufe des Vorganges an der Grenze Krystall-Flüssigkeit, nachdem bei Stoffen — unterkühlten Schmelzen —, bei welchen die Diffusion keine Rolle spielt, nach den Versuchen von Tamann die Krystallisationsgeschwindigkeit Null werden kann.

Verf. stellte deswegen seine Versuche mit größeren Oberflächen und wirkamerer Rührung an bei niedrigerer Temperatur, 0°. In übersättigte Lösungen von Kaliumsulfat kamen Keime in entsprechender Menge (10 g oder 20 g); alsdann wurde in geringen Zeitabschnitten die Concentration nach dem Einengen einer entnommenen Probe durch Wägen ermittelt und so für jeden Zeitpunkt der Grad der Übersättigung ermittelt. Die Reactionsgeschwindigkeit ergab sich angenähert proportional der Oberfläche und war bei genügender Zahl der Umdrehungen unabhängig von der Rühr-, bezw. Diffusionsgeschwindigkeit, d. h. die Abnahme der Übersättigung mit der Zeit war bei den verschiedenen Versuchen mit wechselnder Rührgeschwindigkeit die gleiche. In graphischer Darstellung (auf der Abscisse die Zeiten, auf der Ordinate die Übersättigung) können alle Versuche mit mehr als 300 Umdrehungen demnach durch denselben Curvenzug ausgedrückt werden.

Die Curven lassen sich nun auch berechnen und zwar nicht nach einer Reaktionsgleichung erster Ordnung, sondern nach einer solchen zweiter Ordnung und die Krystallisation des Kaliumsulfates, d. h. der Vorgang an der Grenze Krystall-Lösung, erfolgt also nach einer Reaktionsgleichung zweiter Ordnung.

Ref.: B. Goßner.

**15. A. Bogojawlensky und N. Winogradow (in Dorpat): Über das Verhalten von Schmelz- und Klärungscurven flüssiger Krystalle und ihrer Mischungen. Zweite Mitteilung (Ebenda 64, 229—242).**

Folgende Substanzen mit einer krystallinisch-flüssigen Phase wurden neu ermittelt:

	Schmelzpunkt:	Klärungspunkt:	
n-Dipropylazophenol	146,1 <sup>0</sup>	112,0 <sup>0</sup>	} monotrop.
n-Propyläthylazophenol	144,2	139,6	
Methyläthylazophenol	134,5	132,2	
n-Propylmethylazophenol	113,1	140,0	
n-Dipropylazoxyphenol	116,0	122,0	} enantiotrop.
Azoxyanisolphenetol	93,5	149,6	

Bei den Azoverbindungen läßt sich also die krystallinisch-flüssige Phase nur durch Unterkühlung erhalten.

Die Bestimmung der Schmelz- und Klärungscurven von Substanzpaaren ergab in vielen Fällen vollkommene Mischbarkeit der krystallinisch-flüssigen Phasen; zwei monotrope Substanzen können innerhalb gewisser Grenzen enantiotrope flüssig-krystallinische Mischungen bilden.

So bilden p-Azophenetol + p-Azoanisolphenetol eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen. An den Enden ist das Verhalten monotrop und nur durch Unterkühlung, nicht durch Schmelzen die flüssige Phase zu realisieren; dagegen sind von etwa 75—40% Azophenetol die Gemische enantiotrop. In der diagrammatischen Darstellung kommt diese Erscheinung dadurch zum Ausdruck, daß die kontinuierlichen Schmelz- und Klärungscurven in zwei Punkten sich schneiden, wobei das Stück der Schmelzcurve innerhalb der beiden Punkte unterhalb der Klärungscurve liegt, sodaß man beim Erwärmen nacheinander die Phasen fest, krystallinisch-flüssig, amorph erhält.

Ganz ähnlich ist das Verhalten bei p-Aethylpropylazophenol + p-Methylpropylazophenol.

Die Schmelzcurve der Mischungen von p-Azoanisol + p-Azoanisolphenetol deutet ebenfalls Mischbarkeit an. Die Klärungscurve konnte an Mischungen mit 0—40% Anisol verfolgt werden und liegt ganz im Unterkühlungsgebiet; durch Extrapolieren erhält man auch für Azoanisol bei 108<sup>0</sup> eine krystallinisch-flüssige Phase, welche der Beobachtung entgeht, weil diese Temperatur 60<sup>0</sup> unter dem Schmelzpunkte liegt. Dieselbe Temperatur ergab sich durch Extrapolation der Klärungscurven von Mischungen von Azoanisol mit anderen krystallinisch-flüssigen Substanzen. Diese letztere Untersuchungsmethode krystallinisch-flüssiger Phasen läßt sich allgemeiner anwenden und es wurde so auch der Klärungspunkt 112<sup>0</sup> von n-Dipropylazophenol unter Benutzung verschiedener Substanzen extrapoliert, in erster Linie an Gemischen von p-Azophenetol + Dipropylazophenol mit einem Verhalten ganz analog jenem des vorigen Beispiels.

Keine Mischkrystalle im festen Zustande treten beispielsweise im Systeme p-Azoxyphenetol + p-Azoanisolphenetol auf. Die Schmelzcurve weist einen eutektischen Punkt auf; dagegen verläuft die Klärungscurve kontinuierlich, was einer vollständigen Mischbarkeit der krystallinisch-flüssigen Phasen entspricht. Ein kleines Stück dieser Klärungscurve, von 0—5% Azoxyphenetol, liegt unterhalb der Schmelzcurve, also im Gebiet der Unterkühlung und soweit sind also die Mischungen monotrop.

Im System p-Azoanisolphenetol + Dipropylazophenol besteht die Erstarrungscurve aus zwei Ästen, die sich in einem Eutecticum schneiden. Die kontinuierliche Klärungscurve schneidet die Schmelzcurve in zwei Punkten; das dazwischen liegende Stück der Klärungscurve liegt oberhalb der Schmelzcurve; es liegt also

wiederum Enantiotropie der Mischungen zweier Componenten vor, deren kristallinisch-flüssige Form sonst monotrop ist.

Die übrigen noch ermittelten Klärungscurven zeigen ebenfalls die vollständige Mischbarkeit der kristallinisch-flüssigen Phasen an.

Ref.: B. Goßner.

**16. A. Bogojawlensky und N. Winogradow (in Dorpat): Über die specifischen Wärmen und Schmelzwärmen der isomorphen Substanzen und ihrer Mischungen** (Zeitschr. f. phys. Chemie 1908, 64, 251—254).

Es wurden die specifischen Wärmen von Mischkrystallen der folgenden Systeme mit lückenloser Mischbarkeit m-Chlornitrobenzol + m-Bromnitrobenzol, Chlorzimaldehyd + Bromzimaldehyd, Azobenzol + Dibenzyl bestimmt; sie folgen dem Gesetz vom Gesetz von Regnault und lassen sich also nach der Mischungsregel berechnen.

Auch die Schmelzwärmen lassen sich nach der Mischungsregel berechnen. Die Abweichung zwischen Berechnung und Beobachtung war um so größer, je mehr die Schmelzcurve von einer Geraden abweicht. Dies war der Fall bei Azobenzol + Dibenzyl, wo die Schmelzcurve ein tiefes Minimum aufweist.

Ref.: B. Goßner.

**17. E. Jaenecke (in Hannover): Das reciproke Salzpaar  $\text{NaCl}—\text{K}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{KCl}—\text{Na}_2\text{SO}_4$**  (Ebenda 343—356).

Von den Ergebnissen, welche die Untersuchung der Erstarrungsvorgänge in diesem System geliefert hat, interessieren an dieser Stelle nur die Versuche mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4—\text{K}_2\text{SO}_4$ . Die Erstarrungsvorgänge bei geschmolzenen Gemischen beider Salze wurden im Sinne einer kontinuierlichen Reihe hexagonaler Mischkrystalle gedeutet (continuirliche Erstarrungscurve mit Minimum). Beim Abkühlen tritt an den beiden Enden der Mischungsreihe Umwandlung und teilweise Entmischung ein unter Bildung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (rhomb.) +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -ärmere Mischkrystalle (hexagonal) einerseits und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (rhomb.) +  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -ärmere Mischkrystalle (hexagonal) andererseits, während dazwischen ein Gebiet hexagonaler Mischkrystalle besteht. Gegenüber der Auffassung von Nacken sind die Umwandlungsvorgänge eher gegen die Bildung eines Doppelsalzes  $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$  zu deuten. Nicht unerwähnt darf bleiben, daß hinsichtlich der Temperaturangaben für die Umwandlungsvorgänge zwischen beiden Autoren nicht unwesentliche Differenzen bestehen.

Ref.: B. Goßner.

**18. M. L. Bruner (in Lemberg) und St. Tołłoczko (in Krakau): Über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper. 4. Mitteilung** (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1908, 56, 58—71).

In der vorliegenden Abhandlung wird untersucht, ob die Gleichung von Noyes-Whitney für die Auflösungsgeschwindigkeit auch für leicht lösliche Stoffe gilt und ob die Auflösungsgeschwindigkeiten verschiedener Krystallflächen Unterschiede aufweisen.

Als Versuchsmaterial dienten natürliche Spaltstücke von Steinsalz. In einem Rohre flossen über eine Spaltfläche von bestimmter Größe Steinsalzlösungen mit wechselnder Concentration in bestimmter Geschwindigkeit und während verschiedener Zeitdauer. Beobachtet wurde bei einer bestimmten Strömungsgeschwin-



digkeit die Versuchsdauer, die während der Versuchsdauer aufgelöste Menge, die Concentration der benutzten Lösung und die sich auflösende Oberfläche. Daraus läßt sich die in der Zeiteinheit (1 Minute) von 1 ccm aufgelöste Menge für die bestimmte Ausflußgeschwindigkeit berechnen. Diese Werte ergeben das Verhältnis der Auflösungsgeschwindigkeiten für verschiedene Concentrationen, welches sich andererseits nach der Gleichung von Noyes-Whitney berechnen läßt. Tatsächlich ergab sich für das Verhältnis der Auflösungsgeschwindigkeiten gute Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung, wie an drei Versuchsreihen mit verschiedener Strömungsgeschwindigkeit sich zeigte.

Die Wachstumsgeschwindigkeit verschiedener krystallographischer Flächen zeigt bekanntlich bedeutende Unterschiede. Um die Frage nach der Auflösungsgeschwindigkeit zu prüfen, wurden an die Steinsalzstücke Flächen des Oktaeders und Rhombendodekaeders angeschnitten und nun derselben Versuchsanordnung unterstellt, wie oben die Würfelfläche. Die in der Zeiteinheit unter sonst gleichen Bedingungen aufgelöste Menge, wie oben berechnet, ist nun für alle drei Flächen innerhalb der Fehlergrenzen gleich; die Auflösungsgeschwindigkeit eines Krystalles ist also unabhängig von der krystallographischen Orientierung der Oberfläche.

Ref.: B. Goßner.

**19. V. Kurbatow** (in St. Petersburg): **Über eine neue polymorphe Form von Jod** (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1908, 56, 230—232).

Aus den verschiedensten Lösungsmitteln krystallisiert Jod gleichzeitig in Dendriten und in den gewöhnlichen rhombischen Formen. Die ersteren entstehen vorwiegend bei tieferer Temperatur und werden als besondere, nach v. Fedorow monokline Modification aufgefaßt. Beim Sublimieren entstehen die Dendriten, wenn die Condensationstemperatur  $46^{\circ}$  C. nicht übersteigt; dies wird als die Existenzgrenze der monoklinen Modification aufgefaßt, während bei höherer Temperatur die rhombischen Krystalle bestehen.

Ref.: B. Goßner.

**20. S. Žemežuzný** (in St. Petersburg): **Die Schmelzen von Kaliumchlorid mit Silberchlorid und den Kaliumchromaten** (Ebenda 1908, 57, 267—277).

Zu berichten ist hier nur über das Ergebnis der Schmelzversuche an Gemischen *KCl*—*AgCl*. Die Abkühlungskurven, auf die sich das Schmelzdiagramm gründet, weisen zwei Haltepunkte auf, einen entsprechend der beginnenden Krystallisation des einen Salzes, einen zweiten constant bei  $306^{\circ}$  C., dem Eutecticum zugehörend. Die Beobachtungen deuten an, daß die beiden Componenten getrennt, ohne Bildung fester Lösungen, zur Ausscheidung aus den gemischten Schmelzen kommen; die eutektische Mischung enthält 30 Mol.-Proc. *KCl*.

Ref.: B. Goßner.

**21. F. W. Hinrichsen** (in Groß-Lichterfelde): **Über die Bestimmung von Aluminium in Mineralien** (Ebenda 1908, 58, 83—97).

Beim Aufschließen von Silicaten mit Flußsäure kann die Thonerdebestimmung um ein Bedeutendes zu niedrig ausfallen. Eine geringe Fehlerquelle bietet der Umstand, daß Aluminiumfluorid etwas flüchtig ist. Die Hauptursache der Verluste ist folgende Beobachtung: Concentrierte Schwefelsäure vermag bei Gegenwart von Thonerde Flußsäure zurückzuhalten; die Fluoridmenge nimmt vermutlich mit dem Thonerdegehalt zu. Durch Versuche war nachzuweisen, daß Ammo-



niumfluorid die Fällung von Thonerde beeinträchtigt. Ein ähnliches Gleichgewicht stellt sich ein, wenn man das beim Aufschließen erhaltene Aluminiumfluorid mit Ammoniak versetzt; dies ist die Ursache für zu niedrige Thonerdewerte. Die Fällung mit Ammoniak nach dem Abrauchen ergibt richtige Werte, wenn die Flüssigkeit vorher zur Trockne eingedampft und der Rückstand zur Überführung etwaigen Fluorides in Oxyd schwach geglüht wird.

Ref.: B. Goßner.

**22. E. Groschuff** (in Charlottenburg): **Das Verhalten der Kaliumchromate bei höherer Temperatur** (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1908, 58, 102—112).

Zu berichten ist hier nur über die Versuche im System  $K_2SO_4—K_2CrO_4$ . Die Abkühlungskurven von Kaliumchromat weisen zwei Haltepunkte auf, einen bei  $974^{\circ}C$ . (Schmelzpunkt) und einen zweiten bei  $666^{\circ}$  (reversible Umwandlung zweier polymorpher Modificationen).

Die Abkühlungskurven von Gemischen  $K_2SO_4—K_2CrO_4$  führen auf sehr einfache Verhältnisse. Beide Salze bilden bei der Krystallisation aus dem Schmelzfluß eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen ( $\alpha$ -Modification); beim weiteren Abkühlen findet dann Umwandlung statt in eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen der tiefer liegenden rhombischen  $\beta$ -Modification. Schmelz- und Umwandlungcurve besitzen weder Maximum noch Minimum.

Ref.: B. Goßner.

**23. V. Pöschl** (in Wien): **Über Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung, Krystallform, Härte und Dichte** (Ebenda 1908, 59, 102 bis 107).

Auf Grund einer vergleichenden Gegenüberstellung der dimorphen Modificationen verschiedener Mineralien werden folgende Sätze aufgestellt:

Hat ein Mineral im Vergleich zur heteromorphen Modification größere Dichte und höhere Symmetrie, so ist seine Härte nie niedriger.

Weist von einem polymorphen Stoffe die Modification niederer Symmetrie eine höhere Härte auf, so hat die Modification mit höherer Dichte nie geringere Härte.

Die Dichte eines Minerals weicht gewöhnlich nur wenig von der aus den Elementen berechneten Dichte ab und zwar meist im positiven Sinne. Diese Abweichung ist eine periodische Function des Atomgewichtes des Metalles. Als erläuternde Beispiele dienen die Sulfide.

Ref.: B. Goßner.

**24. J. A. van Bemmelen** († in Leiden): **Nähere Betrachtungen über die von G. Tschermak angenommenen Kieselsäuren** (Ebenda 1908, 59, 225 bis 247).

Bei der Erörterung über die Natur der von Tschermak aus Silicaten abgeschiedenen Kieselsäuregele sind folgende Arten der Bindung des Wassers zu berücksichtigen: eine mehr mechanische (eingeschlossen in Hohlräumen, aufgesogen in Capillaren oder micellar nach der Art quellbarer Substanzen gebunden) oder eine chemische Bindung in der Form eines wahren Hydrates.

Kriterien für letztere Bindungsart sind: ein constanter Dampfdruck unabhängig von der schon zersetzten Menge beim Eintrocknen, eine sprunghafte Änderung dieses Dampfdruckes, sobald der Übergang in ein zweites Hydrat vollständig ist, und schließlich auch eine bestimmte Verdampfungsgeschwindigkeit

bei constanter Temperatur und constantem Druck. Bei anderer als chemischer Bindung werden diese Kriterien nicht gelten.

Die Tschermak'sche Untersuchung über den Wasserverlust der Kieselsäuren genügt diesen Kriterien nicht; insbesondere die Abnahme der Verdampfungsgeschwindigkeit ist nicht als ausreichendes Kriterium zu betrachten und die erhaltenen Knickpunkte haben nicht die ihnen zugeschriebene Bedeutung, wonach unter annähernd constanter Gewichtsabnahme chemisch gebundenes Wasser weggehe.

Verf. ermittelt nun an Hydrogelen von Kieselsäure aus Wasserglas die Dampfspannung in verschiedenen Stadien der Entwässerung; die Gele kamen über Schwefelsäure von verschiedener Concentration bis zur Einstellung des Gleichgewichtes. Die sich ergebende Entwässerungcurve (Dampfdruck und Wassergehalt als Coordinaten) bestand aus drei Zweigen mit zwei Knickpunkten. Der erste Teil verläuft fast horizontal mit zunehmender Krümmung, dann erscheint ein Umschlagspunkt 0, der zweite Teil ist annähernd horizontal und der letzte Teil weist wieder eine Krümmung auf.

Die Bedeutung des Umschlagspunktes ist jedoch eine andere als sie Tschermak dem Knickpunkte zuschreibt. Im Gel findet hier eine Änderung statt; das Volumen bleibt von jetzt an constant; aber es entstehen allmählich kleine Poren unter sich langsam ausbreitender Trübung bis zur Undurchsichtigkeit; schließlich aber wird das Gel wieder durchsichtig wie Glas. Diese physikalischen Änderungen sind die Ursachen der veränderten Verdampfung. Ferner kann der Umschlag früher oder später auf der Curve auftreten, insbesondere ist Bildung und Alter des Geles hier von Bedeutung.

Die von Tschermak erhaltenen Knickpunkte bedeuten hiernach nicht, daß an dieser Stelle das chemisch gebundene Wasser wegzugehen anfängt, sondern sie sind die Folge physikalischer Änderung im Gelbau. Man ist also auch nicht berechtigt, daraus chemische Formeln abzuleiten und die Kieselsäuren sind colloidale Adsorptionsverbindungen von unbestimmter Zusammensetzung.

Ref.: B. Goßner.

**25. G. Brügelmann (in Bonn): Die Krystallisation der alkalischen Erden, insbesondere des Kalkes, aus ihren Nitraten (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1908, 59, 248—270).**

Aus den Schmelzen ihrer Nitrates erhält man in den sich bildenden Blasenräumen  $\text{CaO}$  und  $\text{SrO}$  in regulären wasserklaren Würfeln mit einer Kantenlänge von 3—4 mm. Baryumoxyd krystallisiert weniger gut.

Ref.: B. Goßner.

**26. A. S. Glnsberg (in St. Petersburg): Isomorphismus der Calcium- und Manganbisilicate (Ebenda 1908, 59, 346—363).**

Das experimentell ermittelte Schmelzdiagramm des Systems  $\text{CaSiO}_3$  (Schmelzpunkt  $1512^\circ \text{C.}$ ) +  $\text{MnSiO}_3$  (Schmelzpunkt  $1248^\circ \text{C.}$ ) wird im Sinne einer Erstarrung zu einer lückenlosen Reihe von Mischkrystallen gedeutet; die Schmelzcurve selbst weist ein Minimum auf, bei etwa  $1480^\circ \text{C.}$  und 87 Mol.-Proc.  $\text{MnSiO}_3$  in der Schmelze.

Sämtliche Schmelzen erstarrten krystallinisch. Für Wollastonit wird die Beobachtung eines einaxigen Bildes im convergenten Lichte erwähnt, zugleich

aber werden die Krystalle als pseudohexagonal (monoklin?) bezeichnet. Bei Rhodonit war ein zweiaxiges Bild sichtbar; die Krystalle werden als triklin bezeichnet. In den Mischkrystallen selbst wird die Existenz einer monoklinen Form beider Silicate angenommen. Es erscheint wohl nicht ganz einfach, mit den krystallographischen Tatsachen das Ergebnis der Schmelzcurve in Einklang zu bringen. Zur Umgehung der Schwierigkeiten, die dadurch noch wachsen, daß *Ca* und *Mn* sonst nicht als isomorphe Vertreter erscheinen, verweist Verf. auf ähnliche Ergebnisse von Schmelzversuchen, z. B. auf jene mit *KCl* + *NaCl* von Žemčůžny.

Die Curve der spezifischen Gewichte der Mischungen und ebenso jene für die Härte verlaufen ebenfalls continuierlich. Die Härte nimmt auf beiden Seiten auf Zusatz der zweiten Componente zu; die Härtecurve besitzt also ein Maximum und zwar bei etwa 45 Gew.-Proc. Mangansilicat.

Ref.: B. Goßner.

**27. N. S. Kurnakow und S. F. Žemčůžny** (in St. Petersburg): **Die Härte der festen Metalllösungen und der bestimmten chemischen Verbindungen** (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1908, 60, 1—37).

Hier sei nur berichtet über die Änderung der Härte isomorpher Mischungen mit der Zusammensetzung. So verläuft beispielsweise die Härtecurve *Au—Ag* (1) und ebenso *Au—Cu* (2) continuierlich, in beiden Fällen mit einem Maximum; vergleichsweise seien einige Ziffern für die relative Härte angeführt:

(1) <i>Ag</i> = 50,8	<i>Au</i> = 44,5	Max. bei 50 % <i>Au</i> = 97,4
(2) <i>Cu</i> = 52,8	<i>Au</i> = 44,5	Max. bei 50 % <i>Au</i> = 107,1.

Ref.: B. Goßner.

**28. R. J. Meyer** (in Berlin): **Über das Scandium** (Ebenda 1908, 60, 134—151).

Wolframit von Zinnwald enthält 0,14—0,16 % seltene Erden, in der Hauptsache aus Scandiumoxyd bestehend. Zur Auffindung schließt man den Wolframit mit Soda auf; nach dem Auslaugen bleibt bei den Oxyden von Eisen, Mangan, Calcium und Blei auch Scandiumoxyd. Aus deren stark saurer Auflösung kann das Scandium mit Kieselfluorwasserstoffsäure beim Kochen vollständig und fast rein gefällt werden. Eine letzte Reinigung würde eine nochmalige Fällung mit Natriumthiosulfat in neutraler Lösung ermöglichen.

Ref.: B. Goßner.

**29. O. Hauser** (in Charlottenburg): **Risörit, ein neues Mineral** (Ebenda 1908, 60, 230—236).

Die Analyse des neuen Mineralen lieferte folgende Werte:

<i>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	36,24 %	<i>FeO</i>	2,61 %
<i>Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	4,00	<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	1,20
<i>TiO<sub>2</sub></i>	6,00	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0,81
( <i>Y, Er</i> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,28	<i>N<sub>2</sub>, He</i>	0,90
( <i>Ce, La, Nd</i> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,88	<i>H<sub>2</sub>O</i>	7,11
<i>CaO</i>	1,93		

Außerdem sind noch in geringen Mengen anwesend *SnO<sub>2</sub>*, *ThO<sub>2</sub>*, *UO<sub>2</sub>*, *PbO*, *CO<sub>2</sub>*.

Das Mineral löst sich in der Kälte nicht in den gewöhnlichen Säuren, wohl aber in heißer concentrirter Schwefelsäure. Leicht löst es sich in 40%iger Flußsäure unter Abscheidung der schwer löslichen Fluoride des Yttriums. Die aus dem Mineral dargestellten Bleipräparate besitzen eine ziemlich kräftige  $\beta$ -Activität.

Hinsichtlich seiner Zusammensetzung steht das Mineral zwischen Fergusonit (ohne  $TiO_2$ ) und den an Titansäure armen Euxeniten.

Das Mineral erscheint im Mikroskop mit hellbrauner Farbe durchsichtig und vollkommen isotrop, abgesehen von kleinen doppeltbrechenden Einschlüssen und einer ockerigen Masse auf einzelnen Rissen. Farbe gelblichbraun; spec. Gewicht 4,179; Härte 5,5; Bruch muschelrig.

Das Mineral stammt aus einem quarzreichen Granitpegmatit von Risør im südlichen Norwegen und bildet darin haselnuß- bis faustgroße Einsprenglinge.

Ref.: B. Goßner.

**30. O. Hauser (in Charlottenburg): Über den sogenannten Dysanalyt von Vogtsburg im Kaiserstuhl (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1908, 60, 237—241).**

Eine neue Analyse des Mineralen ergab:

$TiO_2$	50,93%	$CaO$	25,60%
$SiO_2$	2,21	$MnO$	0,23
$Nb_2O_5$	4,86	$Na_2O$	4,37
$FeO$	9,22	$Ce_2O_3$	2,80

Dieses bedeutet eine wesentliche Abweichung gegenüber den von A. Knop erhaltenen Resultaten. Das Mineral ist der Hauptsache nach ein Perowskit  $CaTiO_3$ , in welchem ein erheblicher Teil des Kalkes durch  $FeO$ ,  $MnO$  und  $Na_2O$  ersetzt ist.

Die Krystalle zeigen als einzige Form den Würfel {400}; echte Spaltbarkeit existiert nicht. Im Dünnschliff erscheint die Hauptsache vollständig isotrop; eingelagert sind einzelne doppeltbrechende fremde Bestandteile. Spec. Gewicht 4,21. Die geringere Härte (4—5) deutet auf Verwitterungserscheinungen hin.

Originalpräparate von Knop erwiesen sich als identisch mit dem neu untersuchten Material, sodaß also der Dysanalyt wirklich keine selbständige Mineral-species darstellt.

Ref.: B. Goßner.

**31. W. Hermann (in Wien): Über die Einwirkung oxydierender und reduzierender Gase auf die Färbung einiger Minerale (Ebenda 1908, 60, 369—404).**

Es wurden zahlreiche Mineralien und zum Vergleich Gläser, welche durch Metalle oder deren Oxyde gefärbt waren, im Strome verschiedener Gase erhitzt und die Farbenänderung verfolgt. Die benutzten Gase sind Luft, Sauerstoff, Leuchtgas, Schwefeldampf, Wasserstoff, Stickstoff, Salmiakdampf und Ammoniak; die Temperatur betrug ca. 700° C. bei einer Erhitzungsdauer von zwei Stunden. Die benutzten Gläser waren Boraxgläser, dargestellt durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Bestandteile.

Das Verhalten einzelner gefärbter Mineralien bei den Versuchen ist folgendes: Grüner Zirkon wird beim Erhitzen im Luftstrome bedeutend heller, ähnlich im Sauerstoff, dagegen in Leuchtgas, Schwefeldampf, Wasserstoff bedeutend dunkler.



Die Hyazinthe wurden in allen Gasen bedeutend heller bis fast farblos; sämtliche Quarzvarietäten (Rauchquarz, Citrin, Amethyst) werden farblos. Dunkelgelber Topas aus Brasilien wird in Luft durch Erwärmen zunächst ganz entfärbt, erscheint aber nach dem Erkalten rosenrot bis violett.

Die Gegenüberstellung mit den Vergleichsversuchen an farbigen Gläsern erlaubt sichere Schlüsse hinsichtlich der Ursachen der Mineralfärbung nicht. Die wahrscheinlichsten Ergebnisse sind: das Eisen in seinen verschiedenen Oxydationsstufen erscheint häufig als färbender Bestandteil vieler Minerale, so insbesondere im grünen und braunen Zirkon, im Korund, Spinell, Epidot, Beryll; nächst dem Eisen kommt dem Chrom und Mangan eine besondere Rolle zu im Zirkon, Korund, Granat, Turmalin und wahrscheinlich auch im Quarz und Topas. Die selteneren Metalle (Uran, Cer, Thorium u. a.) spielen bei der Mineralfärbung keine oder nur eine äußerst geringe Rolle. Organische Stoffe als färbende Bestandteile spielen in erster Linie insofern eine Rolle, als sie auf das färbende Metalloxyd einwirken; so bleibt wahrscheinlich bei Topas nach dem Erhitzen, also nach der Zerstörung der organischen Substanz, die Wirkung des färbenden Metalloxydes — Eisen- und Manganverbindungen — allein übrig. Rauchquarz ist am wahrscheinlichsten durch organische Substanz oder durch eine Titanverbindung gefärbt, während man die Färbung der blauen Quarze durch die Anwesenheit von Mangan- und Eisenoxyden erklären kann.

Ref.: B. Goßner.

**32. W. Fränkel und G. Tamann (in Göttingen): Über meteorisches Eisen** (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1908, 60, 446—435).

Ausgehend einerseits von der Tatsache, daß technisches und meteorisches Nickeleisen in der Structur wesentlich verschieden sind, andererseits von der Beobachtung Berwerth's, daß beim Erhitzen die Structur des normalen Meteorisens mehr körnig-krystallinisch wird, stellten die Verff. Versuche an über eine Umwandlung des meteorischen in technisches Nickeleisen.

Ein Stück Damaraeisen erhält beim Erhitzen auf 850° C. rasch eine Körnung im ursprünglich glatten Kamazit. Bei längerem Erhitzen verliert der Kamazit seinen Glanz und die Neumann'schen Linien und erhält die dem technischen Nickeleisen eigene polyëdrische Zeichnung; der Tänit wurde ganz undeutlich und hört schließlich auf zu existieren; sein Nickelgehalt nahm ab und der Überschuß begann sich durch Diffusion offenbar auf den Kamazit zu verteilen. Das Damaraeisen strebt dahin, die Structur des technischen Eisens anzunehmen. Bei 1400° C. verschwinden die Unterscheidungsmerkmale schon nach kurzer Zeit. Im wesentlichen dieselben Veränderungen waren an einem Stück Tolucaeisen mit 9,0% Ni zu verfolgen.

Die rascheren Änderungen finden statt im Felde des  $\gamma$ -Eisens. Aber bereits bei 400° C., im  $\alpha$ -Felde, tritt bei langandauernder Erhitzung die allmähliche Umwandlung in technisches Nickeleisen ein, allerdings mit sehr geringer Geschwindigkeit. Es ist also auch der  $\alpha$ -Zustand des meteorischen Eisens ein instabiler. Daß das Meteorisen in diesem instabilen Zustande solange verbleibt, ist durch die verschwindend kleine Umwandlungsgeschwindigkeit bei niedrigeren Temperaturen zu erklären.

Das erhitzte Stück Damaraeisen war dem technischen Nickeleisen betreffs der magnetischen Umwandlungspunkte ganz ähnlich geworden; nur erwiesen sich die Umwandlungstemperaturen als sehr veränderlich.

Versuche, die meteorische Structur künstlich zu erzeugen, haben zu keinem positiven Ergebnisse geführt, und hinsichtlich der Bildung des meteorischen Eisens bleiben also noch verschiedene Wege offen. Eine Bildungsmöglichkeit ist nach der Meinung der Verff. angedeutet in der gesetzmäßigen Orientierung der Kamazitbalken nach Oktaëderflächen. Eine solche gesetzmäßige Orientierung weise auf die Entstehung der betreffenden Krystallart aus einem anisotropen Medium hin, und das gelte als Hinweis, daß sich die Meteorstructur bei einer Zustandsänderung unterhalb des Schmelzpunktes des Meteoreisens gebildet hat. Nach einer Beobachtung von J. O. Arnold und A. Mc William ist es ferner wahrscheinlich, daß aus einer kohlehaltigen Schmelze das Eisen sich noch in einer anderen Form, einer labilen  $\gamma'$ -Modification, ausscheide und diese wäre wohl identisch mit Kamazit. Impfversuche lieferten jedoch nicht das gewünschte Resultat. Eine fernere Bildungsmöglichkeit gründet sich auf die weitere Beobachtung, daß es künstlich durch verschieden hohes Erhitzen gelungen ist, Legierungen von ganz verschiedener Structur herzustellen. Aluminothermische Versuche lieferten jedoch bei Eisennickellegierungen wiederum nicht das gewünschte Ergebnis, so daß also die Bedingungen, unter denen die Structur des meteorischen Nickeleisens sich gebildet hat, nicht ermittelt werden konnten.

Ref.: B. Goßner.

**33. R. Wolfenstein und A. Wolff (in Charlottenburg): Über Pseudomorphosen organischer Persulfate** (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1908, 41, 717—723).

Neutrales und saures Chininpersulfat und ähnlich neutrales und saures Cinchoninpersulfat erleiden beim Erhitzen auf etwa  $100^0$ — $120^0$  C. im krystallisierten Zustande langsame chemische Umwandlungen, hauptsächlich verursacht durch eine sulfurierende Wirkung der Sulfogruppe. Merkwürdig dabei ist das Verhalten der äußeren Krystallform. Diese bleibt vollständig erhalten; ebenso bleibt die Durchsichtigkeit bestehen; nur läßt sich ein Übergang aus einem optisch anisotropen Zustande in einen isotropen erkennen. Aus Lösung erhält man die neuen Producte nur als amorphe Körper. Der Vorgang entspricht einer künstlichen Pseudomorphosenbildung.

Ref.: B. Goßner.

**34. G. Linck und P. Möller (in Jena): Über den roten Phosphor** (Ebenda 1404—1410).

**G. Linck (in Jena): Über die heteromorphen Modificationen der Phosphor-Arsengruppe** (Zeitschr. f. anorg. Chemie 1908, 56, 393—400).

Bei den Versuchen, den roten Hittorf'schen Phosphor nach den Angaben von Hittorf (durch Krystallisation aus geschmolzenem Blei) darzustellen, erhielten Verff. rot durchscheinende, optisch zweiaxig-negative Blättchen mit fast rechtwinkligen Spaltrissen, welche wahrscheinlich identisch sind mit den würfelähnlichen Rhomboëdern Hittorf's. Die wahrscheinlich monoklinen Krystalle haben die Dichte 2,285—2,316. Ferner entstanden metallisch glänzende, schwarze Nadelchen, welche nach der Analyse einer sehr geringen Substanzmenge wahrscheinlich eine in Salpetersäure unlösliche Bleiphosphorverbindung darstellen. Die angenäherte kristallographische Untersuchung ergab:

Monoklin.  $a:b:c = 1,651:1:1,46$ ;  $\beta = 109^0 20'$ .

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $q\{011\}$ , selten und ganz schmal  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	—	*64° 53'
$q : m = (011) : (110) =$	—	*39 45
$m : \omega = (110) : (11\bar{1}) =$	—	*33 29
$q : \omega = (011) : (\bar{1}11) =$	29° 24'	29 12

Die Sublimation von rotem Phosphor im Vacuum lieferte eine dichte schwarze Masse, welche in dünnen Splintern rot durchscheinend ist. Mit Rücksicht auf das spec. Gewicht (2,145—2,192) ist das Product identisch mit dem käuflichen roten Phosphor.

Mischungen von Phosphor und Arsen erhält man, wenn Gemenge der beiden Elemente sublimiert werden.

Ref.: B. Goßner.

**35. A. Stock** (in Berlin): **Die Einwirkung von Ammoniak auf Phosphor. Einige Beobachtungen zur Kenntnis der Phosphormodificationen** (Ber. d. d. chem. Ges. 1908, 41, 4593—4607).

Mit Rücksicht auf die chemischen Verschiedenheiten muß man vier Formen des Phosphors unterscheiden mit folgenden Werten für das spec. Gewicht, welche infolge von Verunreinigungen allerdings nicht als genau gelten können:

Hittorf'scher Phosphor	2,35—2,37 (durch Blei verunreinigt).
Gewöhnlicher roter Phosphor	2,17
Schenck'scher roter Phosphor	2,02
Farbloser Phosphor	—

Die Frage, ob Polymorphie oder Polymerie die Ursache der Verschiedenheit ist, bleibt unentschieden.

Ref.: B. Goßner.

**36. Th. Rotarski** (in Warschau): **Übersehene Angaben betreffs flüssiger Krystalle** (Ebenda 1994—1998).

Folgende Substanzen besitzen eine krystallinisch-flüssige Modification:

	Schmelzpunkt:	Klärungspunkt:
Dianisyltetraylen $(CH_3O.C_6H_4.CH:CH)_2$	225°	238°
Methoxyzimsäure	469°	486°
Methylamidobenzalphenylhydrazin (para)		
$CH_3.NH.C_6H_4.CH:N.NH.C_6H_5$	170°	190°
Diäthylbenzidin $(C_2H_5.NH.C_6H_4)_2$	115,5°	120,5°
Bis-diphenylmethylol-Biphenyl (?)		
$[(C_6H_5)_2C(OH).C_6H_4]_2$	460°	486°
Methoxyzimtaldazin		
$(CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CH:N)_2$	240°	218°

Ref.: B. Goßner.

**37. A. Fock** (in Berlin): **Krystallform von Aethyl-dimethyl-pyronon**  $(C_3H_4O)_3$  (Ebenda 2304).

Schmelzp. 154°.

Dargestellt von E. Wedekind und J. Häußermann.

Monoklin.  $a : b : c = 0,8688 : 4 : 4,2762$ ;  $\beta = 107^\circ 53\frac{1}{2}'$ .

Krystalle aus Wasser oder Eisessig zeigen die Formen  $m\{110\}$ ,  $q\{011\}$  und sind verlängert in der Richtung der  $c$ -Axe:

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	—	*79° 10'
$q : q = (011) : (0\bar{1}\bar{1}) =$	—	*78 56
$q : m = (011) : (110) =$	—	*50 8
$q : m = (011) : (\bar{1}10) =$	70° 12'	70 10

Spaltbarkeit nach  $m\{110\}$  deutlich.

Die Auslöschungsrichtung auf  $m\{110\}$  ist nur wenig geneigt gegen die  $c$ -Axe.

Ref.: B. Goßner.

**38. E. A. Wüllfing** (in Kiel, jetzt in Heidelberg): **Krystallform des Aluminiumborides  $AlB_{12}$**  (Ber. d. d. chem. Ges. 1908, 41, 2640—2644).

Dargestellt von H. Biltz auf aluminothermischem Wege durch Entzünden eines Gemenges, bestehend aus Bortrioxyd, Schwefel und Aluminium. Die Krystalle sind identisch mit der schwarzen Modification des »krystallisierten Bors«.

Spec. Gewicht 2,554.

Rhombisch (monoklin?).  $a : b : c = 0,7130 : 1 : 0,7139$ .

Die oktaëderähnlichen Krystalle zeigen die Combination  $m\{110\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $o\{111\}$ , wobei ein Teil der Pyramidenflächen meist fehlt; häufig tafelig nach einem Flächenpaar bei sechsseitigem Umriß. Wiederholte Zwillingsbildung nach Flächen von  $m\{110\}$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	70° 59'	70° 57'
$m : o = (110) : (111) =$	39 7	39 9
$m : q = (110) : (011) =$	70 17	70 15
$q : q = (011) : (0\bar{1}\bar{1}) =$	71 3	71 2

Undurchsichtig schwarz; in ganz dünnen Schichten dunkelrot bis gelbrot durchsichtig, ohne erkennbaren Pleochroismus.

Ref.: B. Goßner.

**39. F. Zyndel** (in Basel): **Krystallform der Cinensäure  $C_9H_{16}O_3 \cdot H_2O$**  (Ebenda 3956).

Dargestellt von H. Rupe und H. Altenburg.

Schmelzpunkt 76°.

Triklin.

$a : b : c = 0,7089 : 1 : 0,783$ .

$\alpha = 106° 23'$ ,  $\beta = 125° 5'$ ,  $\gamma = 38° 10'$ .

Die aus Alkohol + Wasser erhaltenen Krystalle sind Tafeln nach  $b\{010\}$ , umgrenzt von  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $\mu\{1\bar{1}0\}$ ,  $q\{011\}$ ; unsicher ist  $q\{10\bar{1}\}$ .

	Beobachtet:
$c : b = (001) : (010) =$	74° 45'
$m : b = (110) : (010) =$	56 33
$\mu : b = (\bar{1}10) : (010) =$	58 33
$q : c = (011) : (001) =$	28 4½
$m : c = (110) : (001) =$	52 35
$(101?) : (010) =$	76 38
$(101?) : (001) =$	59 54



Spaltbarkeit nach  $b\{010\}$  und  $c\{001\}$  vollkommen, nach  $\{101\}$  deutlich.

Doppelbrechung stark, negativ. Durch  $\{001\}$  ist die erste Mittellinie stark geneigt sichtbar; die Auslöschungsrichtung auf  $\{010\}$  ist unter  $73^\circ$  geneigt gegen die Kante  $[010:001]$ .

Ref.: B. Goßner.

40. A. Fock (in Berlin): Krystallographische Untersuchung des Saccharins und von Saccharinaten (Ann. d. Chemie 1908, 359, 318 f.).

Die Krystalle der untersuchten Verbindungen haben E. Rimbach und E. Heiten dargestellt.

Saccharin  $C_6H_{10}O_5$  (S. 318).

Rhombisch.  $a:b:c = 0,9294:1:1,3534$ .

Die nach der  $a$ -Axe prismatisch verlängerten Krystalle zeigen herrschend  $q\{011\}$  und daneben  $r\{101\}$ ; dazu tritt bisweilen noch  $s\{102\}$  und vereinzelt mit ganz kleinen Flächen  $m\{110\}$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
$q:q = (011):(01\bar{1}) =$	—	* $72^\circ 56'$
$r:r = (101):(10\bar{1}) =$	—	* $68^\circ 58'$
$s:r = (102):(101) =$	$19^\circ 27'$	$19^\circ 23'$
$r:q = (101):(011) =$	$70^\circ 20'$	$70^\circ 24'$
$s:q = (102):(011) =$	$62^\circ 2'$	$62^\circ 3'$
$q:m = (011):(110) =$	$52^\circ 51'$	$52^\circ 28'$
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	$94^\circ 12'$	$94\frac{1}{2}^\circ$ ca.

Spaltbarkeit nach  $r\{101\}$  deutlich.

Ebene der optischen Axen ist für Rot  $\{100\}$ , für Blau  $\{010\}$ ;

$$2E = 0^\circ (Na).$$

$$= 2^\circ - 3^\circ \text{ (für Rot und Blau).}$$

Kaliumsaccharinat  $C_6H_{11}O_6K$  (S. 327).

Monoklin.  $a:b:c = 1,2658:1:0,8306$ ;  $\beta = 94^\circ 44'$ .

Die Krystalle sind Tafeln nach  $c\{001\}$  in Combination mit  $o\{111\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$  und  $a\{100\}$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
$a:c = (100):(001) =$	—	* $85^\circ 46'$
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	$90^\circ 58'$	$94^\circ 8'$
$o:a = (111):(100) =$	$53^\circ 26'$	$53^\circ 35'$
$o:c = (111):(001) =$	$65^\circ 19'$	$65^\circ 21'$
$\omega:\omega = (11\bar{1}):(1\bar{1}\bar{1}) =$	—	* $95^\circ 18'$
$\omega:a = (11\bar{1}):(100) =$	—	* $56^\circ 24'$
$\omega:c = (11\bar{1}):(001) =$	$70^\circ 22'$	$70^\circ 24'$

Spaltbarkeit nach  $a\{100\}$  vollkommen, nach  $c\{001\}$  deutlich.

Ebene der optischen Axe ist  $b\{010\}$ ; durch  $\{001\}$  ist eine optische Axe sichtbar, unter  $24^\circ$  scheinbar nach hinten zur Normalen geneigt; die zweite Axe ist durch  $\{100\}$  sichtbar, unter etwa  $30^\circ$  gegen die Normale im stumpfen Winkel  $\beta$  geneigt.

Rubidiumsaccharinat  $C_6H_{11}O_6Rb$  (S. 328).

Monoklin.  $a:b:c = 1,2297:1:0,8171$ ;  $\beta = 92^\circ 16'$ .

Tafeln nach  $c\{001\}$  in Combination mit  $o\{111\}$ , wozu untergeordnet noch  $\omega\{11\bar{1}\}$  und  $a\{100\}$  treten können.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a:c = (100):(001) =$	$87^\circ 44'$	$87^\circ 30'$
$o:o = (111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	—	$*90 \ 18$
$o:a = (111):(100) =$	$53 \ 41$	$53 \ 50$
$o:c = (111):(001) =$	—	$*66 \ 2$
$\omega:\omega = (11\bar{1}):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	$92 \ 23\frac{1}{2}$	$92 \ \text{ca.}$
$\omega:a = (11\bar{1}):(100) =$	$55 \ 7$	$55 \ 37$
$\omega:c = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}):(001) =$	—	$*68 \ 28$

Spaltbarkeit nach  $c\{001\}$  vollkommen.

Ebene der optischen Axen ist  $b\{010\}$ ; durch  $c\{001\}$  ist eine optische Axe sichtbar, unter  $13^\circ$  scheinbar nach hinten gegen die Normale geneigt.

Ref.: B. Goßner.

41. H. Philipp, J. G. Lind und G. Linck (in Jena): Krystallographische Untersuchung organischer Verbindungen (Ann. d. Chem. 1908, 363, 186 ff.).

Die Verbindungen wurden dargestellt von L. Wolff und R. Marburg.

Trimorpholin  $C_6H_9O_3N$  (S. 186, Philipp).

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 1,0923:1:0,5879$ ;  $\beta = 115^\circ 43'$ .

Die aus Benzol erhaltenen Krystalle zeigen herrschend  $a\{100\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $n\{120\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ ,  $q\{011\}$ , mehr untergeordnet  $m\{110\}$  und selten  $b\{010\}$  und  $\sigma\{20\bar{1}\}$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
$a:n = (100):(120) =$	—	$*63^\circ \ 4'$
$a:c = (100):(001) =$	—	$*64 \ 17$
$a:m = (100):(110) =$	$44^\circ 32\frac{1}{2}$	$44 \ 31$
$a:\sigma = (100):(20\bar{1}) =$	$54 \ 32$	$54 \ 9$
$a:\omega = (100):(11\bar{1}) =$	$95 \ 41$	$95 \ 43$
$a:q = (100):(011) =$	$67 \ 27$	$67 \ 21$
$\omega:\omega = (11\bar{1}):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	—	$*60 \ 36$
$\omega:c = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}):(001) =$	$43 \ 7$	$43 \ 12$

Spaltbarkeit nach  $a\{100\}$  sehr vollkommen.

Doppelbrechung positiv. Ebene der optischen Axen ist  $b\{010\}$ . Durch  $c\{001\}$  und  $a\{100\}$  ist je eine optische Axe sichtbar.  $2V = 80^\circ$ ; für Na-Licht ist  $\alpha = 1,5515$ ;  $\beta = 1,5595$ ;  $\gamma = 1,5779$ .

Hydrochlorat des Trimorpholins  $C_6H_9O_3N.HCl$  (S. 189, Philipp).

Monoklin prismatisch.

$a:b:c = 1,4895:1:0,9336$ ;  $\beta = 92^\circ 27\frac{1}{2}'$

Die aus wässriger oder salzsaurer Lösung erhaltenen Krystalle sind eine Combination der Formen  $a\{100\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $q\{011\}$ .

Beobachtet:

$$\begin{aligned} a : m &= (100) : (110) = *56^0 6' \\ a : q &= (100) : (011) = *88 42 \\ q : q &= (011) : (011) = *85 57 \end{aligned}$$

Spaltbarkeit nach  $a\{100\}$  vollkommen.

Ebene der optischen Axen für Rot senkrecht, für Blau parallel  $b\{010\}$ ;  
 $2E$  (im Drehapparat bestimmt)  $= 50^0 - 60^0$ .  $\alpha = 1,5632$ ;  $\beta = 1,5669$ ;  
 $\gamma = 1,5703$  (Na-Licht).

Jodmethylat des Trimorpholins  $C_6H_9O_3N.CH_3J$  (S. 193, J. G. Lind).

Spec. Gewicht 2,002.

Monoklin.  $a : b : c = 0,886 : 1 : 1,405$ ;  $\beta = 104^0 4'$ .Beobachtete Formen:  $c\{001\}$ ,  $m\{110\}$ ,  $q\{011\}$ ; tafelig nach  $c$ .

Beobachtet:

$$\begin{aligned} c : m &= (001) : (110) = *82^0 25' \\ c : q &= (001) : (011) = *54 34\frac{1}{2} \\ m : m &= (110) : (110) = *82 44 \\ q : q &= (011) : (011) = 70 51 \end{aligned}$$

Spaltbarkeit nach  $c\{001\}$  vollkommen.Ebene der optischen Axen ist  $b\{010\}$ .

Ref.: B. Goßner.

**42. H. Erdmann (+) und R. Reppert (in Charlottenburg): Die polymeren Formen des Arsenmetalles** (Ann. d. Chemie 1908, 361, 1—31).

**R. Reppert: Über gelbes, braunes und graues Arsen** (Inauguraldissertation, Halle 1907).

Das Arsen kann in vier verschiedenen Formen auftreten, als gelbes, graues, braunes und gewöhnliches metallisches Arsen.

Das gelbe Arsen  $As_4$  entsteht aus einer Schwefelkohlenstofflösung bei tiefer Temperatur. Man verflüchtigt gewöhnliches Arsen in einem Aluminiumrohr und leitet die Dämpfe bei starker Kühlung in ein Gefäß mit Schwefelkohlenstoff und fällt in der Kälte mit Alkohol oder durch starkes Abkühlen der an Arsen reichen Lösung. Das spec. Gewicht der kubischen Krystalle ist 2,026 bei  $18^0$ ; 2,35 bei  $-50^0$  und 2,63 bei  $-75^0$ .

Das braune Arsen  $As_8$  entsteht aus einer kalt gesättigten Lösung von arseniger Säure, wenn man diese mit Natriumhydrosulfit und Salzsäure tropfenweise versetzt. Auch erhält man es auf verschiedene Weise aus den Lösungen des gelben Arsens, z. B. durch Belichtung, bei Einleiten von Sauerstoff. Das spec. Gewicht ist 3,67—3,69 bei  $20^0$ ; nach Reppert ist das braune Arsen amorph, womit die großen Schwankungen in den Dichtebestimmungen zusammenhängen.

Das graue Arsen  $As_2$  erhält man ebenfalls nach verschiedenen Methoden. Es entsteht aus dem gelben Arsen als Umwandlungsproduct, ferner bei der Sublimation, welche der Darstellung des gelben Arsens vorhergeht, als graues pulveriges Nebenproduct. Diese Form krystallisiert wahrscheinlich rhomboëdrisch mit einem ebenen Rhomboëderwinkel von  $97^0$  an der Polecke (nach H. Steinmetz). Das spec. Gewicht ist 4,64 bei  $20^0$ .

Die drei genannten Arsenformen leiten die Elektrizität nicht. Gelbes Arsen

und gelber Phosphor scheinen Mischkrystalle nicht zu bilden. Die Dichte des metallischen Arsens ist 5,72.

Was die Umwandlungsfähigkeit der verschiedenen Modificationen betrifft, so ist das gelbe Arsen nur bei tieferer Temperatur und vor Licht geschützt beständig und schwärzt sich schon bei schwacher Belichtung, wobei die violetten und ultravioletten Strahlen besonders beschleunigend wirken, im Gegensatz zur schwächeren Wirkung der roten. Graues Arsen geht beim Erhitzen auf etwa  $300^{\circ}$  in das metallische über. Das braune Arsen wird beim Erhitzen zuerst grau bei etwa  $180^{\circ}$ — $220^{\circ}$ . Doch scheint diese Umwandlung schon bei  $100^{\circ}$  eintreten zu können.

Ref.: B. Goßner.

43. V. v. Lang (in Wien): **Krystallographische Untersuchung organischer Verbindungen** (Sitz.-Ber. d. k. Akad. d. Wiss. in Wien 1908, 117 (IIb), 286 u. 287. Monatshefte für Chemie 1908, 29, 538 u. 539).

Die untersuchten Verbindungen wurden dargestellt von R. Wegscheider.

### 3-Nitrophthal-a-methylestersäure $C_9H_7O_6N.H_2O$ .

Schmelzpunkt  $149$ — $151$ .

Monoklin.  $a:b:c = 0,5883:1:0,6734$ ;  $\beta = 111^{\circ}16'$ .

Die aus Methylalkohol erhaltenen Krystalle sind sechsseitige Prismen  $m\{110\}$ ,  $b\{010\}$ , am Ende mit  $c\{001\}$ ; untergeordnet finden sich  $q\{011\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $a\{100\}$ ,  $\omega\{11\bar{1}\}$ <sup>1)</sup>.

	Berechnet:	Beobachtet:
$a:m = (100):(110) =$	—	$*28^{\circ}44'$
$b:q = (010):(011)$	$57^{\circ}54'$	$57\ 38$
$o:c = (111):(001)$	$41\ 40$	$44\ 0$
$m:c = (110):(001)$	—	$*71\ 27$
$b:o = (010):(111)$	—	$*70\ 30$

### 3-Nitrophthal-b-methylestersäure (wasserfrei).

Monoklin.  $a:b:c = 0,2678:1:0,2260$ ;  $\beta = 95^{\circ}47'$ .

Die aus Methylalkohol erhaltenen Krystalle sind in der Richtung der  $c$ -Axe prismatisch verlängert und zeigen herrschend  $b\{010\}$ , daneben  $m\{110\}$ ,  $a\{100\}$ , an den Enden  $r\{101\}$ ,  $q\{10\bar{1}\}$  und schmal  $\xi\{121\}$ .

	Berechnet:	Beobachtet:
$m:b = (110):(010) =$	—	$*75^{\circ}6'$
$a:r = (100):(101)$	$46^{\circ}29'$	$46\ 10$
$a:q = (100):(10\bar{1})$	$53\ 44$	$52\frac{1}{2}$
$r:m = (101):(110)$	—	$*48^{\circ}47'$
$q:m = (10\bar{1}):(110)$	—	$*54\ 40$
$\xi:b = (121):(010)$	$70\ 20$	—
$\xi:r = (121):(101)$	$80\ 52$	$81\ 0$

Ref.: B. Goßner.

1) Diese letztere Form ist einer Figur entnommen, fehlt aber in der Formentabelle und auch in der Winkeltabelle.  
Der Ref.



**44. C. Doelter (in Wien): Über die Dissociation der Silicatschmelzen.**  
Zweite Mitteilung (Sitz.-Ber. der k. Akad. d. Wiss. in Wien, mathem.-naturw. Cl., 117, Abt. 1, 299—326. Monatshefte f. Chemie 29, 607—644).

Es wurde die Leitfähigkeit verschiedener Silicate bei steigender Temperatur gemessen und außerdem das Auftreten von Polarisationsströmen verfolgt.

Ein Ergebnis der Untersuchung ist, daß in Silicaten mit steigender Temperatur die elektrische Leitfähigkeit bei etwa 500° meßbar wird und insbesondere in der Nähe und oberhalb des Schmelzpunktes der Widerstand bedeutend abnimmt. Die Änderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur sei durch einige Beispiele erläutert:

Albit.		Labradorit.	
Absolute Temp.:	Spec. Widerstand:	Absolute Temp.:	Spec. Widerstand:
1523°	21,25	1473°	396
1418°	28,41	1583°	236
1313°	43,1	1633°	146
1213°	69,3	1662°	41,2

#### Heller Diopsid.

Absolute Temperatur:	Spezifischer Widerstand:
1643°	25,41
1593°	161
1433°	807
1478°	3041

Die Leitfähigkeitscurve besteht aus zwei Teilen, entsprechend dem festen und flüssigen Zustand. Der Knick in der Curve ist aber nur undeutlich und entspricht auch nicht immer ganz dem allerdings auch sonst nicht sehr scharfen Schmelzpunkt der Silicate; doch ist die plötzliche Änderung der Leitfähigkeit beim Übergang von krystallisierten in den amorphen Zustand deutlich, wenn auch schon in der Nähe des Schmelzpunktes die Leitfähigkeit vorher bedeutend angewachsen ist.

Polarisationsströme und Elektrolyse treten erst in der Nähe des Schmelzpunktes auf. Die Änderung der Leitfähigkeit hängt wahrscheinlich mit der sich ändernden Ionenbeweglichkeit zusammen, während diese Beweglichkeit im krystallisierten Zustand möglicher Weise ausgeschlossen ist, sodaß im festen Zustand bei gewöhnlicher Temperatur ein Körper nicht leitet.

Verf. kommt dadurch zur Ansicht, daß ein fester, nicht leitender Körper, z. B. *NaCl*, nicht aus undissociierten Molekülen bestehen muß; er kann im Gegenteil ganz oder teilweise in Ionen zerfallen, die aber, als im Raumgitter festgelegt, unbeweglich sind, was dann die Ursache der mangelnden Elektrizitätsleitung wäre.

Ref.: B. Goßner.

**45. E. Dittler (in Wien): Die Erstarrungscurven einiger Silicatschmelzen** (Sitz.-Ber. der k. Akad. d. Wiss. in Wien 1908, 117 (I), 581. Monatshefte für Chemie 1908, 29, 1037—1075).

Die Schmelzversuche wurden an Gemischen je zweier Silicate nach den Methoden von Doelter ausgeführt und ergaben folgende Resultate:

Im System Aegirin-Eläolith bildet sich aus der Schmelze vorwiegend Glas, dann Skelette von Aegirin und Nephelin, während als Neubildungen Magnetit und Augit auftreten.

Labradorit-Augit (von Nordmarken) liefern ebenfalls viel Glas und darin Krystalle von Augit, sowie Labradorit in winzigen Krystallen. Ganz ähnlich sind die Ergebnisse eines Gemenges der chemischen Bestandteile, entsprechend der mineralogischen Zusammensetzung.

Bei Labradorit-Nephelin (Mineralgemenge) treten als Ausscheidungsproducte Labradorit, Nephelin, ein *Ca*-ärmerer Plagioklas und Glas auf. Die Versuche wurden an chemischen Gemengen wiederholt.

Eine allgemeinere Schlußfolgerung betrifft die Ausscheidungsfolge. Diese war ohne Rücksicht auf die einzelnen Versuchsreihen: Magnetit, gemeiner Augit, Aegirin, Labradorit, Diopsid, Nephelin, reiner Natronaugit. Dieses bedeutet keine nennenswerte Abweichung von der Rosenbusch'schen Regel. Die Ausscheidungsfolge ist hiernach eine constante und niemals abhängig vom Mengenverhältnis der beiden Componenten.

Ref.: B. Goßner.

46. H. Schultze und H. Steinmetz (in München): Über Vanadin-Schwefelverbindungen (H. Schultze, Inaug.-Diss. München 1908, 32 u. 35—37).

Krystallform von Silberorthosulfovanadat  $Ag_3VS_4$ .

Rhombisch? (Steinmetz).

Beobachtete Formen:  $m\{110\}$ ,  $r\{101\}$ ,  $q\{011\}$ .

	Beobachtet:
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 66^\circ$ ca.	
$q : q = (011) : (0\bar{1}\bar{1})$	67 »
$r : r = (101) : (\bar{1}01)$	66 »

Zusammensetzung des Sulvanits (H. Schultze).

Zwei Analysen des an Gangart reichen Minerals ergaben:

	I.	II.
<i>Cu</i>	47,90	48,05
<i>V</i>	42,08	42,23
<i>S</i>	32,34	30,97
Gangart	6,53	6,37
$(Fe, Al)_2O_3$	1,04	1,04

Ferner werden noch zwei weitere teilweise Analysen, ohne *Cu*-Bestimmung, mit ähnlichen Ergebnissen mitgeteilt. Der Sulvanit ist also ein Cuproorthosulfovanadat  $Cu_3VS_4$ . Zwei Bestimmungen des spec. Gewichtes nach der Pyknometermethode ergaben die Werte 3,98 und 4,01.

Ref.: B. Goßner.

# Autorenregister.

	Seite
John A. Anderson, über die Rotation eines Turmalinkrystalles durch geradlinig polarisiertes Licht . . . . .	314
K. Andrée, Schwerspat mit Lamellen vom Rosenhof bei Clausthal . . . . .	446
— über den Erhaltungszustand eines Goniatiten und einiger anderer Versteinerungen aus dem Banderz des Rammelsberger Kieslagers . . . . .	502
El. Apor, über ungarische Aluminiumerze . . . . .	304
C. Arévalo, über eine bemerkenswerte Combination an Pyritkrystallen von Caravaca, Murcia . . . . .	303
E. Artini, Krystallform des Cholesterinbenzoats . . . . .	64
W. Autenrieth, eine einfache Methode der Bestimmung des Kaliums in Silicaten . . . . .	488
E. Baschieri, neue Betrachtungen über die Constitution des Ilvaits . . . . .	412
— neuer Beitrag zum Studium der chemischen Constitution der Zeolithe . . . . .	204
H. Baumhauer, krystallographisch-optische Untersuchungen (Fortsetzung von Bd. 47, 4). Mit 6 Textfiguren . . . . .	443
F. Becke, zur Unterscheidung ein- und zweiachziger Krystalle im Konoskop . . . . .	279
— über Myrmekeit . . . . .	288
Jean Becquerel, Einfluß von Temperaturänderungen auf die anomale Dispersion in Krystallen . . . . .	345
A. Bello, Portugiesische Mineralien . . . . .	375
J. A. van Bemmelen, nähere Betrachtungen über die von G. Tschermak angenommenen Kieselsäuren . . . . .	627
E. Billows, allgemeine Darstellung der Krystallzwillinge . . . . .	204
— Kieselzinkerz von Ghergur (Algerien) . . . . .	206
— einige Aufgaben der geometrischen Krystallographie . . . . .	207
H. E. Boeke, Isotrimorphismus von Carnallit und Bromcarnallit . . . . .	494
— s. a. F. Rinne.	
G. Boeris, Krystallform eines Oxims der kampherähnlichen Isomeren des Carvons . . . . .	66
— krystallographische Notizen über einige organische Additionsverbindungen . . . . .	72
A. Bogajawlensky und N. Winogradow, über das Verhalten von Schmelz- und Klärungscurven flüssiger Krystalle und ihrer Mischungen . . . . .	623
— über die specifischen Wärmen und Schmelzwärmen der isomorphen Substanzen und ihrer Mischungen . . . . .	625
O. B. Böggild, Apophyllit von Teigarhorn, Island. Hierzu Tafel III und 4 Textfigur . . . . .	239
R. Brauns, Graphit und Molybdänglanz in Einschlüssen niederrheinischer Basalte . . . . .	444
— gediegenes Kupfer und Kupferverbindungen in und aus Einschlüssen niederrheinischer Basalte . . . . .	493
G. Brügelmann, die Krystallisation der alkalischen Erden, insbesondere des Kalkes, aus ihren Nitraten . . . . .	628
M. L. Bruner und St. Tolloczko, über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper . . . . .	625

	Seite
H. Bücking, über ein neues Vorkommen von Herderit . . . . .	482
— Euklas im Granit vom Epprechtstein im Fichtelgebirge . . . . .	487
B. S. Butler und W. T. Schaller, Thaumazit von Beaver County, Utah. . .	236
J. Calafat y León, I. über die Thermoluminescenz der Mineralien; II. thermo- lumineszierende Mineralien Spaniens. . . . .	618
S. Calderon, Mitteilung über die Verwitterung und die molekularen Umwand- lungen des Quarzes . . . . .	299
— Mitteilung über die Entwicklung der Kieselsäuremineralien . . . . .	300
— über die Erkennung der Spaltungslinien und Linien gesetzmäßigen Contactes der Mineralien . . . . .	301
— neuer Fundort von Brucit in Catalonien . . . . .	302
— über den Greenockit von Picos de Europa . . . . .	618
F. A. Canfield, W. F. Hillebrand und W. T. Schaller, Mosesit, ein neues Quecksilbermineral von Terlingua, Texas . . . . .	4
D. J. Cisneros, der Cölestin des Vuelo del Aguila . . . . .	620
L. Colomba, Aloisit, ein neues Hydrosilicat aus den Tuffen von Fort Portal (Uganda) . . . . .	70
— mineralogische Notizen über das Chisone-Tal (Pomarettosteinsbrüche) .	108
F. Cornu, Studienreise auf die Färöer . . . . .	280
— mineralogische und mineralogische Beobachtungen . . . . .	405
— Bemerkung . . . . .	413
— Notizen über einige Mineralvorkommen der Ostalpen . . . . .	482
— über die mineralogische Zusammensetzung künstlicher Magnesitsteine, insbesondere über ihren Gehalt an Periklas . . . . .	483
— über den A. v. Lasaulx'schen Versuch, Dichroismus durch Druck (Piezopleochroismus) an den Silberhaloiden betreffend . . . . .	485
— krystallisiertes Roheisen von Teschen . . . . .	490
— die Mineralien der Magnesitlagerstätte des Sattlerkogels (Veitsch) . .	505
— recente Bildung von Smithsonit und Hydrozinkit in den Gruben von Raibl und Bleiberg . . . . .	506
— s. a. K. A. Redlich.	
— und M. Lazarevič, zur Paragenesis der Kupfererze von Bor in Serbien. . . . .	501
K. Dalmer, über die Temperaturen, bei welchen das Wasser der Chlorite und Biotite entweicht . . . . .	489
W. Diesel, über isomorphe Mischsalze von wasserfreiem Kalk-, Magnesium- und Eisencarbonat. Hierzu Tafel IV und 7 Textfiguren . . . . .	250
S. Di Franco, neue Beobachtungen am sizilianischen Aragonit . . . . .	110
E. Dittler, die Erstarrungskurven einiger Silicatschmelzen. . . . .	639
C. Doelter, über die Dissociation der Silicatschmelzen . . . . .	639
V. Dürrfeld, über Weißnickelkies von Riechelsdorf. Mit 4 Textfigur . .	199
— über einen offretitähnlichen Zeolith in Drusen eines Feldspatbasaltes von den Palau-Inseln (Carolinen). Mit 4 Textfigur . . . . .	200
— über Rotnickelkies von Riechelsdorf. Mit 4 Textfigur . . . . .	477
— Rotnickelkieskrystalle von Freiberg i. S. . . . .	480
— über Heulandit von Oberstein. Mit 4 Textfigur . . . . .	480
— Mineralien von Urbeis (Weiler-Tal) und Markkirch: Fahlerz, Whewellit, Bleiglanz, Flußspat . . . . .	512
W. Edlinger, einige Bemerkungen über die Zinnerzlagertstätten des Herberton- Districts in Queensland . . . . .	503
A. Eleizegui, ein neues Mikroskopmodell für den Hörsaal . . . . .	620
H. Erdmann und R. Reppert, die polymeren Formen des Arsenmetalles . .	637
M. Faura y Sans, der Phosphorit in Catalonien . . . . .	622
Ferrando, über einen abnormen Winkel am Calcit . . . . .	620
A. Fock, Krystallform von Aethyldimethyl-pyronon ( $C_3H_4O_3$ ) . . . . .	633
— krystallographische Untersuchung des Saccharins und von Sacchari- nolen . . . . .	635
N. Font y Sagué, Vorkommen von Tremolit zu Gualba bei Montseny . . .	618
— über das Vorkommen des Vesuvians auf der Grube von Orsavinyá . .	621
— neue Vorkommen von Molybdänit . . . . .	621
— Nickel- und Kobaltmineralien am Albiol in der Provinz Tarragona . .	622



	Seite
B. Förster, Kalisalzlager im Ober-Elsaß . . . . .	506
C. Försterling, die optischen Constanten von Eisenglanz . . . . .	379
W. Fränkel und G. Tamann, über meteorisches Eisen . . . . .	631
K. Fröbe, zur Kenntnis syenitischer Gesteinsgänge des sächsischen Erzgebirges . . . . .	508
F. Gaub, die jurassischen Oolithe der schwäbischen Alb . . . . .	409
— über oolithbildende Ophthalmiden im Dogger der schwäbischen Alb . . . . .	409
A. Gawalowski, Malachit im Banat . . . . .	305
A. S. Ginsberg, Isomorphismus der Calcium- und Magnesiumbisilicate . . . . .	628
V. Goldschmidt und R. Schröder, über einige Calcitzwillinge. Mit 3 Textfiguren . . . . .	133
— über Kieselzinkerz, Katapleit, Diopsid. Hierzu Tafel II, Fig. 1 und 2 . . . . .	135
V. Goldschmidt s. a. F. Kolbeck.	
— s. a. A. Nies.	
R. Görgey, über den Skolezit von Suderö . . . . .	490
E. Groschuff, das Verhalten der Kaliumchromate bei höherer Temperatur . . . . .	627
O. Großpietsch, Krystallform und optische Orientierung des Albits von Morro Velho und Grönland . . . . .	286
F. N. Guild, mineralogische Notizen (Cuprodesclowitz, Vanadinit, Wulfenit, Cerussit, Linarit, Caledonit und Calcit von Arizona, Atacamit und Anglesit von Californien). Hierzu Tafel V . . . . .	321
F. Haag, die regelmäßigen Planteilungen. Mit 10 Textfiguren . . . . .	360
Julius Hampel, über die chemische Constitution des Augits aus der Paschekopole bei Borelsau . . . . .	281
O. Hauser, Risörit, ein neues Mineral . . . . .	629
— über den sogenannten Dysanalt von Vogtsburg im Kaiserstuhl . . . . .	630
H. Hein, Untersuchung über faserige Kieselsäuren und deren Verhältnis zu Opal und Quarz . . . . .	389
M. Henglein, Topas vom Greifenstein, vom Epprechtstein und von Pobershau . . . . .	484
— Aragonit von Plauen im Vogtlande . . . . .	485
— s. a. F. Kolbeck.	
W. Hermann, über die Einwirkung oxydierender und reducirender Gase auf die Färbung einiger Mineralien . . . . .	630
J. E. Hirsch, geologische Karte des böhmischen Mittelgebirges, Blatt VII (Teplitz-Borelsau) . . . . .	223
W. F. Hillebrand s. F. A. Canfield.	
Sylvia Hillebrand, Aktinolith als secundäre Bildung . . . . .	282
A. Himmelbauer, Resultate der Ätzmethode beim Kupferkies . . . . .	285
F. W. Hinrichsen, über die Bestimmung von Aluminium in Mineralien . . . . .	626
Ph. Hochschild, Studien an Zinkblende . . . . .	395
F. R. van Horn s. W. F. Hunt.	
E. Hunek, Wulfenit von Rudnik. Hierzu Tafel I . . . . .	11
W. F. Hunt und F. R. van Horn, Cerussitzwillinge von Mexico. Mit 4 Textfigur . . . . .	357
V. Illés, Beiträge zur Geologie des Gebietes zwischen dem Kis-Sajó und dem Balog-Bache im Comitae Gömör . . . . .	305
F. M. Jaeger, über den Einfluß, welchen Strahlung auf die elektrische Leitfähigkeit von Antimonit aus Japan (Shikoku) ausübt . . . . .	306
E. Jaenecke, das reciproke Salzpaar $NaCl-K_2SO_4$ ; $KCl-Na_2SO_4$ . . . . .	625
A. Johnsen, secundäre Zwillingsslamellen im Zinnstein . . . . .	487
— über radialstrahlige gruppierte Muscovitkrystalle . . . . .	487
— über einige durch ungewöhnliche Axenwinkel ausgezeichnete Glimmer . . . . .	492
— zur Symmetrie des Wulfenits . . . . .	495
E. Kalkowsky, Oolith und Stromatolith im norddeutschen Buntsandstein . . . . .	506
John Koch, über die Wellenlängen der Reststrahlen von Gyps . . . . .	311
R. Koechlin, Hausmannit- und Braunitkrystalle von Brasilien . . . . .	281
H. Kohlmann, Beiträge zur Kenntnis des brasilianischen Berylls . . . . .	387
R. Kolb, Vergleich von Anhydrit, Cölestin, Baryt und Anglesit in bezug auf die Veränderung ihrer geometrischen und optischen Verhältnisse mit der Temperatur. Mit 42 Textfiguren . . . . .	14

	Seite
F. Kolbeck, über ein zweites, altes Freiburger Vorkommen von Argyrodit (Plusinglanz) . . . . .	483
— das erste deutsche Childrenitvorkommen aus dem Granite des Greifensteins bei Ehrenfriedersdorf im sächsischen Erzgebirge . . . . .	484
— und M. Henglein, über ein neues Vorkommen von Euklas aus dem Pegmatite von Döbschütz bei Görlitz in Schlesien . . . . .	484
— —, ein neues Vorkommen von Phenakit von den Zinnerzgängen von Ehrenfriedersdorf im Erzgebirge . . . . .	484
— über ein Vorkommen von Brookit in Trümmern des Freiburger Gneißes . . . . .	491
— und M. Henglein, zwei neue Phenakitvorkommen in Schlesien . . . . .	491
— und V. Goldschmidt, Whewellit mit neuen Formen und neuem Zwillingsgesetz . . . . .	493
J. Königsberger, geologische Beobachtungen am Pizzo Forno (Schweiz, Canton Tessin) und Beschreibung der Minerallagerstätten des Tessiner Massivs . . . . .	400
— über einen neuen Apparat zur Erkennung und Messung optischer Anisotropie undurchsichtiger Substanzen und dessen Verwendung . . . . .	491
— Vorrichtung zur Erkennung und Messung geringster Doppelbrechung . . . . .	495
St. Kreutz, Untersuchung der optischen Eigenschaften von Mineralien der Amphibolgruppe und ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung . . . . .	210
— Pargasit von Grenville, Canada und von Pargas in Finnland . . . . .	280
V. Kurbatow, über eine neue polymorphe Form von Jod . . . . .	626
N. S. Kurnakow und S. F. Zenczužny, die Härte der festen Metalllösungen und der bestimmten chemischen Verbindungen . . . . .	629
R. Lachmann, neue ostungarische Bauxitkörper und Bauxitbildung überhaupt . . . . .	504
— Erwiderung . . . . .	504
V. v. Lang, kristallographische Untersuchung organischer Verbindungen . . . . .	538
M. Lazarevič s. F. Cornu.	
E. Lehmann, petrographische Untersuchungen an Eruptivgesteinen von der Insel Neupommern, unter besonderer Berücksichtigung der eutektischen Verhältnisse pyroxen-andesitischer Magmen . . . . .	279
O. Lehmann, flüssige Krystalle, Myelinformen und Muskelkraft . . . . .	319
C. Leiss, über zwei neue Mikroskope für petrographische und kristall-optische Studien. Mit 2 Textfiguren . . . . .	493
H. Leitmeier, Beiträge zur Kenntnis des Verhältnisses zwischen Quarz, Chalcodon und Opal . . . . .	392
— Calcitkrystalle in einem marmorisierten Kalkeinschlusse des Basaltes von Weitendorf in Steiermark . . . . .	416
J. G. Lind s. H. Philipp.	
G. Link, über die heteromorphen Modificationen der Phosphor-Arsengruppe . . . . .	632
— und P. Müller, über den roten Phosphor . . . . .	632
— s. a. H. Philipp und J. G. Lind.	
O. von Linstow, das Kupferschieferlager in Anhalt . . . . .	497
B. Lotti, ostungarische und italienische Bauxite . . . . .	504
— die Gypse des toskanischen Erzgebirges und ihr Ursprung . . . . .	505
D. Lovisato, Rosasit, ein neues Mineral der Grube Rosas (Sulcis, Sardinien) . . . . .	71
E. Manasse, Melanterit und Fibroferrit aus der Grube der Cetine (Siena) . . . . .	202
R. Marc, über die Krystallisation aus wässerigen Lösungen . . . . .	623
L. Mascarelli und U. Pestalozza, Löslichkeit im festen Zustande zwischen aromatischen Verbindungen und den entsprechenden Hexahydrogen-Derivaten (Gleichgewicht im System Phenol-Cyclohexanol) . . . . .	67
E. Mattenklodt, dielektrische Untersuchungen an Glimmer . . . . .	311
W. Maucher, die Erzlagerstätte von Tsumeb im Otavi-Bezirk im Norden Deutsch-Südwestafrikas . . . . .	495
B. Mauritz, über einige Gesteine des Vulkans Meru in Ostafrika . . . . .	284
H. Merensky, neue Feststellungen über das Vorkommen von Diamanten in Diabasen und Pegmatiten . . . . .	500
Edgar Meyer, über Lumineszenzerscheinungen an blauem Flußspat . . . . .	318
Eugen Meyer, Untersuchungen über Härteprüfung und Härte . . . . .	315

	Seite
R. J. Meyer, über das Scandium . . . . .	629
R. Michael, das Manganerzvorkommen in der Nähe von Ciudad Real in Spanien . . . . .	497
L. Milch, über den Kaolinit von der National Belle Mine bei Silverton, Colorado . . . . .	442
F. Millosevich, Notizen über die Mineralogie Sardiniens. Das Zeolithvorkommen in der Nähe von Montresta . . . . .	65
— Weitere Beobachtungen über die Bildungsbedingungen der natürlichen Kupfercarbonate . . . . .	63
P. Möller s. G. Link.	
J. Morozewicz, über Hatchettin von Bonarka bei Krakau . . . . .	222
O. Mücke, Sandstein mit Flußspatcement . . . . .	412
— über einige Demonstrationsversuche an Leucit, Kryolith, Perowskit, Gadolinit, Quarz und Quarzglas mit dem Lehmann'schen Erhitzungsmikroskop . . . . .	413
— zur Tschermak'schen Methode der Darstellung der Kieselsäuren . . . . .	414
— Bemerkungen und Versuche zu Tschermak's Methode der Darstellung von Kieselsäuren durch Zersetzung natürlicher Silicate . . . . .	414
R. Nacken, über die umkehrbare Umwandlung des Kryoliths . . . . .	413
L. F. Navarro, krystallographische Daten des Aurichalcits . . . . .	297
— über ein neues Verfahren, Flächenwinkel und mikroskopische Krystalle zu bestimmen . . . . .	298
— mineralogische Mitteilungen . . . . .	302
J. Niedzwiedzki, über Bernsteine aus den galizischen Karpathen . . . . .	223
A. Nies und V. Goldschmidt, über Korund . . . . .	410
M. A. Nowomejsky, das Vorkommen von Glaubersalz (Mirabilit) und Soolquellen am Jenissej-Flusse in Sibirien . . . . .	501
E. H. Pacheco, Bericht über das Vorkommen eines radioactiven Minerals im Granit von Albalá (Caceres). . . . .	619
Ch. Palache und Ch. H. Warren, A. chemische Zusammensetzung und Krystallform des Parisits und ein neues Vorkommen desselben in den Granitpegmatiten bei Quincy, Mass. . . . .	332
B. Mikroklin, Riebeckit, Aegirin, Ilmenit, Anatas, Fluorit und Wulfenit vom gleichen Fundort. Hierzu Tafel VI . . . . .	346
G. Panebianco, Vereinfachung der Gleichungen der Cosinus der Krystallwinkel, um dieselben mit den Gauss'schen Logarithmen aufzulösen . . . . .	203
R. Panebianco, die Senkrechte zu einer Fläche . . . . .	204
— Äquivalenzparameter . . . . .	205
— noch einmal über die Äquivalenzparameter oder über die geistreiche Theorie von Barlow und Pope . . . . .	205
— directe und inverse Formen des rhomboëdrischen Systems . . . . .	205
H. Panebianco, stöchiometrische Curven der Plagioklase und der wichtigsten Oxyde . . . . .	208
U. Panichi, Beitrag zum physikalischen und chemischen Studium der Mineralien, welche durch Erhitzung Wasser abgeben . . . . .	208
F. Paschen, über die Dispersion des Steinsalzes und des Sylvins im Ultrarot . . . . .	340
L. Pelacani, chemische Untersuchung der Zeolithe von Montresta (Sardinien) . . . . .	68
A. Pelloux, Beiträge zur Mineralogie Sardiniens . . . . .	69
U. Pestalozza s. L. Mascarelli.	
H. Philipp, J. G. Lind und G. Link, krystallographische Untersuchungen organischer Verbindungen . . . . .	636
R. Pilz, die Erzlagertstätten von Cartagena in Spanien . . . . .	502
F. Pockels, Bemerkungen zur Theorie der durch äußere Einwirkung erzeugten Doppelbrechung . . . . .	343
J. E. Pogue, mineralogische Notizen:	
1. Gold- und Bleiglanzkrystalle in Verwachsung mit einem Würfel von Pyrit . . . . .	225
2. Sand-Baryt von Kharga, Agypten . . . . .	226
— mineralogische Mitteilungen. Hierzu Tafel VII, Fig. 4—3.	
4. Calaminkrystalle von Chihuahua, Mexico . . . . .	455



	Seite
2. Asterismus an regelmäßigen Verwachsungen von Biotit-Phlogopit-Rutil von Ottawa, Canada . . . . .	456
3. Pseudomorphosen von Markasit nach Pyrrhotin vom Teutoburger Wald . . . . .	457
G. Ponte, Mesolith von Palagonia . . . . .	444
V. Pöschl, über die Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung, Krystallform, Härte und Dichte . . . . .	627
M. Priehäuser, die Flußspatgänge der Oberpfalz . . . . .	502
G. Quincke, die Schaumstruktur des Schwefels und deren Einfluß auf Doppelbrechung, Dichroismus, elektrische Eigenschaften und Krystallbildung . . . . .	306
K. A. Redlich, Notizen über einige Mineralvorkommen der Ostalpen . . . . .	416
— und F. Cornu, zur Genesis der alpinen Talklagerstätten . . . . .	500
— die Erzlagerstätten von Dobschau und ihre Beziehungen zu den gleichartigen Vorkommen der Ostalpen . . . . .	503
— zwei neue Magnesitvorkommen in Kärnten . . . . .	505
R. Reppert, über gelbes, braunes und graues Arsen . . . . .	637
— s. a. H. Erdmann.	
E. Reuning, Goldbergbau in South Mahratta, insbesondere die Goldfelder zu Dharwar in Vorderindien . . . . .	505
A. Ries, chemisch-krystallographische Untersuchung der Chloro- und Bromoplatinate und -stannate der quaternären Ammoniumbasen. Mit 40 Textfiguren . . . . .	513
E. Rimann, über Flußspat im Natrolithphonolith von Aussig in Böhmen . . . . .	493
F. Rinne und H. E. Boeke, über Thermometamorphose und Sammelkrystallisation . . . . .	289
A. Ritzel, die Krystalltracht des Chlornatriums in ihrer Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Mit 9 Textfiguren . . . . .	452
A. Fl. Rogers, Mineralien des Blei- und Zink-Districtes Galena-Joplin . . . . .	370
A. Rosati, Krystallform des Ceriumselenat-Tetrahydrats . . . . .	65
Rose, Zur Frage der Entstehung des nassauischen Roteisensteinlagers . . . . .	506
Th. Rotarsky, übersehene Angaben betreffs flüssiger Krystalle . . . . .	349
J. Samojloff, die Pseudomorphosen nach der Spaltbarkeit . . . . .	412
W. T. Schaller, die Identität von Stelznerit und Antlerit . . . . .	9
— Wismuthocker von San Diego Co., Californien . . . . .	229
— Natronamblygonit, ein neues Mineral . . . . .	233
— s. a. B. S. Butler.	
— s. a. F. A. Canfield und W. F. Hillebrand.	
H. Schleimer, Synthetische Studien . . . . .	408
A. Schmidt, Eisenglanz und seine Verarbeitung im Fichtelgebirge . . . . .	505
R. Schröder s. a. V. Goldschmidt.	
R. Schubert, die nutzbaren Mineralagerstätten Dalmatiens . . . . .	496
H. Schultze und H. Steinmetz, über Vanadin-Schwefelverbindungen . . . . .	640
F. Schwietering, Beiträge zur Kenntnis der partiellen und der totalen Reflexion des Lichtes an durchsichtigen inactiven Krystallen . . . . .	380
Max Sergelius, über Chrysoberyll und Korund im Granit von Helsingfors . . . . .	304
K. Simon, Beiträge zur Kenntnis der Mineralfarben . . . . .	397
J. Soellner, über Fayalit von der Insel Pantelleria. Hierzu Tafel II, Figur 3 bis 6 . . . . .	488
E. Sommerfeldt, über die Bedeutung der Skiodromen für die Krystalloptik . . . . .	282
— über die Untersuchung flüssiger Krystalle im convergenten polarisierten Licht . . . . .	315
— ein Beispiel für optisches Drehungsvermögen bei nichtenantiomorphen Krystallen: Der Mesityloxydoxalsäuremethylester . . . . .	407
— fluorhaltiger Cement in Sandsteinen . . . . .	412
V. Souza-Brandão, die Espichellite, eine neue Familie von Ganggesteinen am Vorgebirge Espichel . . . . .	292
— die Bestimmung der optischen Hauptrichtungen eines zweiaxigen Krystalles mit Hilfe stauroskopischer Beobachtungen . . . . .	293



	Seite
V. Souza-Brandão, der Feldspat des als Ophit bekannten Gesteins von San-Bartholomeu bei Alcobaga . . . . .	295
— ergänzende Mitteilung über den Feldspat von San-Bartholomeu bei Alcobaga . . . . .	296
G. Spezia, chemische Einwirkung von Kaliumchlorat auf Pyrit und Hauerit . . . . .	107
— der Druck, selbst mit der Zeit vereinigt, verursacht keine chemische Reaction . . . . .	208
M. Stark, geologisch-petrographische Aufnahmen der Euganeen . . . . .	290
H. Steinmetz s. H. Schultze.	
A. Stock, die Einwirkung von Ammoniak auf Phosphor. Einige Beobachtungen zur Kenntnis der Phosphormodifikationen . . . . .	633
O. Stutzer, Versuche über das Eindringen schmelzflüssiger Metallsulfide in Silicatgesteine . . . . .	497
— die Erzlagerstätte von Tsumeb im Otavi-Bezirk im Norden Deutsch-Südwestafrikas . . . . .	495
J. von Szádeczky, Bemerkungen zu »Neue ostungarische Bauxitkörper und Bauxitbildung überhaupt . . . . .	504
E. Tacconi, Taramellit, ein neues Eisen-Baryumsilicat . . . . .	67
— über Taramellit, ein neues Mineral . . . . .	488
G. Tamann s. W. Fränkel.	
H. Tertsch, Krystalltrachten des Zinnsteines . . . . .	221
— Versuche einer Axenwinkelmessung in einem Mittellinienschnitt . . . . .	294
St. Tołłoczko s. M. L. Bruner.	
Bl. Tomás, einige spanische Mineralvorkommen . . . . .	621
E. Traina, über einige Cölestine aus Sizilien . . . . .	62
G. Tschermak, über die Darstellung der Kieselsäuren . . . . .	444
F. Tučan, mikrochemische Reactionen des Gypses und des Anhydrites . . . . .	445
H. Ungemach, über den Datolith. Hierzu Tafel VII, Fig. 4—7. . . . .	459
Marianne Urbas, neue experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Silicat-schmelzen . . . . .	393
J. H. L. Vogt, physikalisch-chemische Gesetze der Krystallisationsfolge in Erup-tivgesteinen . . . . .	278
W. Voigt, über singuläre Richtungen in pleochroitischen Krystallen . . . . .	344
— ein optisches Paradoxon . . . . .	344
— Bemerkungen zu neueren magneto-optischen Beobachtungen . . . . .	346
— Beobachtungen über natürliche und magnetische Drehung der Polari-sationsebene in Krystallen von K. Honda . . . . .	347
G. W. Voit, die Erzlagerstätte von Tsumeb im Otavi-Bezirk im Norden Deutsch-Südwestafrikas . . . . .	495
— Übersicht über die nutzbaren Lagerstätten Südafrikas . . . . .	498
— Diamanten in Diabasen . . . . .	500
D. Vorländer, über durchsichtig klare, krystallinische Flüssigkeiten . . . . .	377
— Systembestimmung und Axenbilder flüssiger Krystalle . . . . .	623
W. Wahl, Analogien zwischen Gliedern der Pyroxen- und der Feldspatgruppe und über die Perthitstructuren . . . . .	303
R. C. Wallace, Indium und Thallium in kristallographischer Beziehung. Eine Untersuchung über Isomorphismus. Mit 45 Textfiguren . . . . .	417
Ch. H. Warren s. Ch. Palache.	
Boris Weinberg, die Krystallisation des unterkühlten Wassers . . . . .	318
Chr. Welzel, eingewachsene Feldspatkrystalle aus dem Fichtelgebirge. Mit 7 Textfiguren . . . . .	509
Z. Weyberg, über das Alumosilicat $K_2Al_2SiO_6$ . . . . .	483
— über das Alumosilicat $K_2Al_2Si_2O_8$ . . . . .	485
— über die Natriumchromsilicate . . . . .	489
— regelmäßige Verwachsung des Graphits mit Disthen . . . . .	490
N. Winogradow s. A. Bogajawlensky.	
A. Wolff s. R. Wolfenstein.	
F. von Wolff, Notiz über das Krystallsystem des Hittorf'schen Phosphors . . . . .	482
R. Wolfenstein und A. Wolff, über Pseudomorphosen organischer Per-sulfate . . . . .	632

F. E. Wright, das Doppelschrauben-Mikrometerocular und seine Anwendung zur Messung des Winkels der optischen Axen von Krystalschnitten unter dem Mikroskop . . . . .	284
E. A. Wülfing, Krystallform des Aluminiumborides $AlB_{12}$ . . . . .	634
F. Zambonini, Beitrag zum Studium der Hydrosilicate. . . . .	73
— über den Dysanalyt vom Monte Somma . . . . .	406
— über einige bis jetzt am Vesuv nicht beobachtete Mineralien . . . . .	406
— über die Constitution der Zeolithe . . . . .	208
— über den Muthmannit, ein neues Mineral . . . . .	246
J. V. Zelizko, das Goldvorkommen in Südböhmen . . . . .	497
S. Žemčuzny, die Schmelzen von Kaliumchlorid mit Silberchlorid und den Kaliumchromaten . . . . .	626
S. F. Žemčuzny s. a. N. S. Kurnakow.	
K. Zimányi, Eisenglanz vom Kakuk-Berge in Ungarn . . . . .	412
F. Zirkel, weitere Beiträge zur Kenntnis der Urausscheidungen im Basalt vom Finkenberg bei Bonn. . . . .	486
F. Zyndel, Krystallform der Cinensäure $C_9H_{16}O_3 \cdot H_2O$ . . . . .	634

---

# Sachregister.

## A.

Abhängigkeit der Krystalltracht des Chlornatriums vom Lösungsmittel 152.  
 Abnormer Winkel am Calcit 620.  
 Additionsverbindungen, krystallogr. Notiz. über einige organ. — 72.  
 Aegirin von Quincy, Mass. (Vorkommen, Formen, opt., Analyse) 350.  
 Aethyl dimethylpyronon (krystallogr.) 633  
 Aethyltriisobutylammoniumhexabromostannat (krystallogr.) 579.  
 Aethyltriisobutylammoniumhexachloroplatinat (krystallogr.) 577.  
 Aethyltriisobutylammoniumhexachlorostannat (krystallogr.) 578.  
 Aethyltripropylammoniumhexachloroplatinat (krystallogr.) 563.  
 Aethyltripropylammoniumhexachlorostannat (krystallogr.) 566.  
 Ätzmethode beim Kupferkies, Resultate der — 285.  
 Aktinolith vom Greiner, Zillertal (opt., Analyse) 214.  
 — von Pierrepont, N. Y. (opt.) 214.  
 — als secundäre Bildung (Analyse, Formen) 282.  
 Albit von Morro Velho und von Grönland (Krystallform u. opt. Orientierung) 286.  
 — von Portugal (Vorkommen) 377.  
 Alkalische Erden, Krystallisation derselben aus ihren Nitraten 628.  
 Allgemeine Darstellung der Krystallzwillinge 204.  
 Allophan von Galena-Joplin (Vorkommen) 374.  
 Aloisit, ein neues Hydrosilicat aus den Tuffen von Fort Portal, Uganda (Vorkommen, Analysen) 70.  
 Alpine Talklagerstätten, Genesis derselben 500.  
 Aluminiumbestimmung in Mineralien 626.  
 Aluminiumborid  $AlB_{12}$ , Krystallform derselben 634.  
 Aluminiumerze, ungarische (Analysen) 304.

Alumosilicat  $K_2Al_2SiO_6$  (Darstellung, Analyse) 483.  
 —  $K_2Al_2Si_2O_8$  (Darstellung, opt., Analysen) 485.  
 Alunogen vom Vesuv (Vorkommen, Formen, opt.) 106.  
 Alvit (Formel) 94.  
 Ammoniumhexachloroplatinat (krystallographisch) 520.  
 Ammoniumhexachlorostannat (krystallogr.) 524.  
 Ammoniumpikrat (krystallogr., optisch) 429.  
 Amphibolgruppe, Untersuchung der opt. Eigenschaften von Mineralien der — und ihrer Abhängigkeit von der chem. Zusammensetzung 210.  
 Analcim von der Seiser Alp (Analyse, Wassergehalt) 201.  
 Analogien zwischen Gliedern der Pyroxen- und der Feldspatgruppe und über die Perthitstructuren 303.  
 Anatas von Quincy, Mass. (Vorkommen, Formen, Zwillinge) 354.  
 Anderbergit (Formel) 94.  
 Anglesit, Vergleich desselben mit Anhydrit, Cölestin und Baryt in bezug auf die Veränderung ihrer geometrischen und optischen Verhältnisse mit der Temperatur 44.  
 — von Galena-Joplin (Formen) 374.  
 — von Palo Alto, Californien (Formen) 334.  
 Anhydrit, Vergleich desselb. mit Cölestin, Baryt und Anglesit in bezug auf die Veränderung ihrer geometrischen und optischen Verhältnisse mit der Temperatur 44.  
 Anisotropie, optische, undurchsichtiger Substanzen (Apparat zur Erkennung und Messung derselben) 491.  
 Anomale Dispersion in Krystallen, Einfluß von Temperaturänderungen auf dieselbe 345.  
 Antimonglanz von Portugal (Vorkommen) 375.

Antimonit von Shikoku (Japan), Beeinflussung der elektr. Leitfähigkeit desselben durch Strahlung 306.  
 — von Maltern und Hochneukirchen, Niederösterreich 446.  
 — in dem Magnesit des Eichbergkogels am Semmering (Vorkommen) 446.  
 Antlerit, Identität mit Stelznerit 9.  
 Apatit im Basalt vom Finkenberg bei Bonn (Vorkommen) 487.  
 Apophyllit von Bergen Hill (Entwäss.) 404.  
 — von der Seiser Alp (Analyse, Wassergehalt) 204.  
 — von Teigarhorn, Island (krystallographisch) 239.  
 Apparat zur Erkennung und Messung optischer Anisotropie undurchsichtiger Substanzen 491.  
 Äquivalenzparameter 205.  
 Aragonit, neue Beobachtungen an — von Sizilien 140.  
 — von Paternò (Sizilien) (Formen) 440.  
 — von Plauen i. V. (Vorkommen, Formen) 485.  
 — von Villarosa (Sizilien) (Formen) 410.  
 Argyrodit (Plusinglanz) von Freiberg (ein zweites altes Vorkommen, Analyse) 483.  
 Arsen, gelbes, braunes und graues — 637.  
 Arsenmetall, die polymeren Formen desselben 637.  
 Arsenolith (?) von Portugal (Vorkommen) 375.  
 Asbest von Portugal (Vorkommen) 377.  
 Asphalt von Galena-Joplin (Vorkommen) 374.  
 Asterismus an regelmäßigen Verwachsung von Biotit-Phlogopit-Rutil von Ottawa, Canada 456.  
 Atacamit von El Toro; Unter-Californien (Formen) 334.  
 Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper 625.  
 Augit aus den Euganeen (Formen, opt.) 290.  
 — aus der Paschkopole bei Boreslau, chem. Constitution desselb. 284.  
 — vom Vorgebirge Espichel (Formen, opt.) 293.  
 Aurichalcit (krystallogr.) 297.  
 — von Galena-Joplin (Formen) 373.  
 Auropigment aus der Stanz im Mürtztale (Vorkommen) 446.  
 Autunit von Sabugal, Portugal (Vorkommen) 376.  
 Axenbilder flüssiger Krystalle 623.  
 Axenwinkel, ungewöhnliche, an Glimmer 492.  
 Axenwinkel, Messung desselben mittels des Doppelschrauben-Mikrometeroculars unter dem Mikroskop 284.  
 Axenwinkelmessung in einem Mittellinien-schnitt, Versuch einer — 294.  
 Azurit von Agua Caliente, Peru (kryst.) 42.

## B.

Barkevikit von Fredriksvärn (opt.) 249.  
 Baryt von Galena-Joplin (Formen) 374.  
 —, Vergleich desselben mit Anhydrit, Cölestin und Anglesit in bezug auf die Veränderung ihrer geometrischen und optischen Verhältnisse mit der Temperatur 44.  
 Barytkrystalle in Klüften des Teplitz-Schönaauer Quarzporphyrs 224.  
 — mit Sandeinschluß von Kharga, Ägypten 226.  
 — auf Braunkohle von Sillweg, Steiermark (Formen) 482.  
 Bauxitkörper, neue ostungarische, und Bauxitbildung überhaupt 504.  
 Bedeutung der Skiodromen für die Krystalloptik 282.  
 Beitrag zum physikalischen und chemischen Studium der Mineralien, welche durch Erhitzung Wasser abgeben 208.  
 — zum Studium der Hydrosilicate 73.  
 Bemerkungen zu neueren magneto-optischen Beobachtungen 346.  
 — zur Theorie der durch äußere Einwirkung erzeugten Doppelbrechung 343.  
 — und Versuche zu Tschermak's Methode der Darstellung von Kieselsäuren durch Zersetzung natürlicher Silicate 444.  
 Beobachtungen über die Bildungsbedingungen der natürlichen Kupfercarbonate 63.  
 — über natürliche und magnetische Drehung der Polarisationsebene in Krystallen von K. Honda 347.  
 Bergkork vom Chisone-Tal (Vorkommen) 410.  
 Bernsteine aus den galizischen Krystallen (Vorkommen, Analyse) 223.  
 Beryll, brasilianischer (krystallogr., opt.) 387.  
 Bestimmung der optischen Haupttrichtungen eines zweiaxigen Krystalls mit Hilfe stauroskopischer Beobachtungen 293.  
 Beziehung zwischen Synchisit und Parisit 344.  
 Beziehungen zwischen chem. Zusammensetzung, Krystallform, Härte und Dichte 627.  
 Bildungsbedingungen der natürl. Kupfercarbonate, Beobachtungen über dieselben 63.  
 Biotit vom Gerez, Portugal (Vorkommen) 377.  
 Bis-diphenylmethylol-Biphenyl (flüssige Krystalle) 320.  
 Blaues Steinsalz, Beitrag zur Kenntnis desselben 406.  
 Bleiglanz von Galena-Joplin (Formen) 374.  
 — von Markirch (Vorkommen, Formen) 542.



Bowenit von Neu-Seeland (Entwässer.) 78.  
 Brasilianischer Beryll (krystallogr., opt.) 387.

Braunkrystalle von Brasilien (Formen) 284.  
 Brookit in Trümmern des Freiburger Gneißes (Formen) 494.

Brcit von Sant Sadurni de Noya, Spanien (Vorkommen) 302.

## C.

Calcit, abnormer Winkel an demselben 620.

— von Bisbee, Arizona (Formen) 334.

— vom Chisone-Tal (Formen) 440.

Calcitkrystalle in einem marmorisierten Kalksteinschlusse des Basaltes von Weitendorf, Steiermark 446.

Calcitzwillinge, über einige — (von Fiesch, Rhone-Tal; Reckingen, Rhone-Tal; Egremont) 433.

Calcium- und Manganbisilicate, Isomorphismus derselben 628.

Calamin von Galena-Joplin (Formen) 373.

Calaminkrystalle von Chihuahua, Mexico (Formen) 453.

Caledonit von Californien (Formen) 330.

— von Galena-Joplin (Vorkommen) 374.

Cancrinit (Entwässerung, Analysen, Formel) 85.

Carnallit und Bromcarnallit, Isotrimorphismus derselben 494.

Carnotit von Sabugal, Portugal (Vorkommen) 376.

Cartagena, Spanien; die Erzlagertstätten von — 502.

Ceriumselenat-Tetrahydrat (Axenverhältnis, Formen, opt. Eigenschaften) 65.

Cerussit von Arizona (Formen) 330.

— von Galena-Joplin (Formen) 373.

Cerussitzwillinge von Mexico 357.

Chabasit aus der Umgebung von Montresta, Sardinien (Formen) 66.

— von Montresta, Sardinien (Analyse, Wasserabgabe und Aufnahme) 69.

Chalkanthit von Galena-Joplin (Vorkomm.) 374.

Chalkolith von Albalá, Caceres (radioactiv, Vorkommen) 649.

— von Hoyo de Manzanares (Vorkommen) 302.

Chalkopyrit von Galena-Joplin (Formen) 372.

Chemische Constitution des Augits aus der Paschkopole bei Boreslau 284.

— — der Zeolith 204.

— Einwirkung von Kaliumchlorat auf Pyrit und Hauerit 407.

— Untersuchung der Zeolith 204 von Montresta (Sardinien) 68.

Chiasolith von Villa Nova de Paiva, Portugal (Vorkommen) 377.

Childrenitvorkommen, das erste deutsche — aus dem Granite des Greifensteins bei Ehrenfriedersdorf, Erzgebirge (Formen) 484.

Chisone-Tal (Pomarettosteinbrüche) (Mineralien derselben) 408.

Chlornatrium, Abhängigkeit der Krystalltracht desselben vom Lösungsmittel 452.

Chloro- und Bromoplatinate und -stannate der quaternären Ammoniumbasen, chemisch-krystallogr. Untersuchung derselb. 543.

Chlorophyllit von Colmenar Viejo, Spanien (Vorkommen) 302.

Cholesterinbenzoat (Axenverhältnis, Formen, opt. Eigenschaften) 64.

Chrysoberyll von Helsingfors (Formen, opt.) 304.

Chrysokoll von Galena-Joplin (Vorkommen) 374.

Chrysotil von Reichenstein (Entwässerung und Wasseraufnahme) 78.

Cinensäure, Krystallform derselben 634.

Cölestin, Vergleich desselben mit Anhydrit, Baryt und Anglesit in bezug auf die Veränderung ihrer geometrischen und optischen Verhältnisse mit der Temperatur 44.

— von Grottafaldia, Tumminelli, Prestianni, Aidone, Juncio, Sizilien (Formen) 62.

— von Vuelo del Aguila, Spanien (Vorkommen) 620.

Cölestine von Sizilien (Formen) 62.

Columbit von Sabugal, Portugal (Vorkommen) 376.

Combination, bemerkenswerte, an Pyrit von Caravaca 303.

Constitution, chemische, des Augits aus der Paschkopole bei Boreslau 284.

— des Ilvaits 442.

— der Zeolith 204, über die — 208.

Copiapit von Galena-Joplin (Vorkommen) 374.

Cordierit (Entwässerung, Formel) 84.

Cosinus der Krystallwinkel, Vereinfachung der Gleichungen derselben, um dieselben mit den Gauss'schen Logarithmen aufzulösen 203.

Covellin von Galena-Joplin (Analyse) 374.

— von Bor, Serbien (Vorkommen) 504.

—, neue Synthese desselben 406.

Cuprit von Galena-Joplin (Vorkommen) 372.

Cuprodesclowitz von Arizona und Argentinien (Analyse, Formen) 322.

Curven, stöchiometrische, der Plagioklase und der wichtigsten Oxyde 208.

Cyclohexanol-Phenol, Gleichgewicht im System — 67.

## D.

- Darstellung der Kieselsäuren nach Tschermak's Methode 444.  
 Darstellung der Krystallzwillinge, allgemeine 204.  
 Datolith (krystallographisch) 459.  
 »Delatinit« (Bernsteinvarietät) 223.  
 Demonstrationsversuche an Leucit, Kryptolith, Perowskit, Gadolinit, Quarz und Quarzglas mit dem Lehmann'schen Erhitzungsmikroskop 448.  
 Desmin vom Teigarhorn (Entwässerung) 403.  
 — vom Teigarhorn (Island) (Analyse, Wassergehalt) 204.  
 Deweylit (Gymnit) (Analyse, Formel, Entwässerung) 98.  
 Diamanten in Diabasen und Pegmatiten, neue Feststellungen über das Vorkommen von — 500.  
 Dianisyl-tetrylen (flüssige Krystalle) 319.  
 Diäthyl-benzidin (flüssige Krystalle) 320.  
 Diäthylpropylammoniumhexachloroplatinat (krystallogr.) 556.  
 Dichroismus durch Druck (Piezopleochroismus) an den Silberhaloiden [Versuch von A. v. Lasaulx] 485.  
 Dielektrische Untersuchungen von Glimmer 344.  
 Dimethyläthylnormalpropylammoniumhexachloroplatinat (krystallogr.) 540.  
 Dimethyläthylnormalpropylammoniumhexachlorostannat (krystallogr.) 544.  
 Dimethyldiäthylammoniumhexabromoplatinat (krystallogr.) 530.  
 Dimethyldiäthylammoniumhexabromostannat (krystallogr.) 532.  
 Dimethyldiäthylammoniumhexachloroplatinat (krystallogr.) 527.  
 Dimethyldiäthylammoniumhexachlorostannat (krystallogr.) 529.  
 Dimethyldipropylammoniumhexachloroplatinat (krystallogr.) 547.  
 Dimethyldipropylammoniumhexachlorostannat (krystallogr.) 548.  
 Diopsid von Ala\* (krystallogr.) 436.  
 Dioptas (Entwässerung) 85.  
 Directe und inverse Formen des rhomboëdrischen Systems 305.  
 Dispersion, anomale, in Krystallen, Einfluß von Temperaturänderungen auf dieselbe 345.  
 — des Steinsalzes und des Sylvins im Ultrarot 340.  
 Dissociation der Silicatschmelzen 639.  
 Disymmetrien des normalen Zeemannschen Triplets 346.  
 Dobschau, die Erzlagertstätten von — und ihre Beziehungen zu den gleichartigen Vorkommen der Ostalpen 508.  
 Dolomit von Galena-Joplin (Formen) 373.

- Domeykit aus der Flatschach bei Knittelfeld (Vorkommen) 482.  
 Doppelbrechung, Bemerkungen zur Theorie der durch äußere Einwirkung erzeugten — 343.  
 —, transversale magnetische 346.  
 —, Vorrichtung zur Erkennung und Messung geringster — 495.  
 Doppelschrauben-Mikrometerocular und seine Anwendung zur Messung des Winkels der optischen Axen von Krystallschnitten unter dem Mikroskop 384.  
 Drehung der Polarisationssebene in Krystallen, natürliche und magnetische 347.  
 Drehungsvermögen, optisches, bei nicht-enantiomorphen Krystallen 407.  
 Druck, der —, selbst mit der Zeit vereinigt, verursacht keine chem. Reaction 208.  
 Durchsichtige klare krystallinische Flüssigkeiten 377.  
 Dysanalyt von Monte Somma (krystallogr.) 406.  
 — von Vogtsburg, Kaiserstuhl (Analyse) 630.

## E.

- Eindringen schmelzflüssiger Metallsulfide in Silicatgesteine, Versuche über das — 497.  
 Einfluß der Strahlung auf die elektr. Leitfähigkeit von Antimonit aus Japan (Shikoku) 306.  
 — von Temperaturänderungen auf die anomale Dispersion in Krystallen 345.  
 Eingewachsene Feldspatkrystalle aus dem Fichtelgebirge (Formen, Zwillinge) 509.  
 Einwirkung von Ammoniak auf Phosphor 633.  
 Eisen, meteorisches (Umwandlung in techn. Nichteisen) 634.  
 Eisen-Baryumsilicat, ein neues — (Tarmellit) 67.  
 Eisenglanz, optische Constanten desselben 379.  
 — vom Kakuk-Berge, Ungarn (Formen) 442.  
 — und seine Verarbeitung im Fichtelgebirge 505.  
 Eisenspat von Portugal (Vorkommen) 376.  
 Ekmanit von Brunsjö (Wassergehalt) 84.  
 Eläolith vom Ilmengebirge (Analyse) 409.  
 Elpidit (Entwässerung u. Wasseraufnahme, Formel; krystallogr.) 89.  
 Enargit von Bor, Serbien (Vorkommen, Formen) 504.  
 Entstehung des nassauischen Roteisensteinlagers 505.  
 Entwicklung der Kieselsäuremineralien 300.  
 Epidot vom Chisone-Tal (Formen) 410.  
 — vom Gerez, Portugal (Vorkommen) 377.  
 Epistilbit vom Teigarhorn (Entwässerung) 403.

Epistolit (Entwässerung und Wasseraufnahme, Formel) 92.  
 Erhaltungszustand eines Goniatiten und einiger anderer Versteinerungen aus dem Banderz des Rammelsberger Kieslagers 502.  
 Erkennung der Spaltungslinien und Linien gesetzmäßigen Contactes der Mineralien 304.  
 Erstarrungscurven einiger Silicatschmelzen 639.  
 Eruplvgesteine von der Insel Neupommern (petrograph.) 279.  
 Erweichungspunkte und Schmelzpunkte von Silicatgemengen 408.  
 Erzlagerstätte von Tsumeb im Otavi-Bezirk, Deutschsüdwestafrika 495.  
 Erzlagerstätten von Cartagena, Spanien 502.  
 — von Dobschau und ihre Beziehungen zu den gleichartigen Vorkommen der Ostalpen 503.  
 Espichellite, eine neue Familie von Ganggesteinen am Vorgebirge Espichel 292.  
 Euganeen, geologisch-petrographische Aufnahme derselb. 290.  
 Euklas von Döbschütz bei Görlitz (Vorkommen, Formen) 484.  
 Eutektische Verhältnisse pyroxen-andesitischer Magmen 279.

## F.

Fahlerz von »St. Sylvester« bei Urbeis im Weilertal (Formen) 512.  
 Färbung von Mineralien, Beeinflussung derselben durch oxydierende und reducierende Gase 630.  
 Färöer, Studienreise auf die — 280.  
 Faserige Kieselsäuren und deren Verhältnis zu Opal und Quarz 389.  
 Fayalit von der Insel Pantelleria (Vorkommen, krystallogr., Axenverhältnis, Formen, Analyse, Formel, opt.) 138.  
 Feldspat des als Ophit bekannten Gesteins von San-Bartholomeu bei Alcobaca, Portugal (opt., Analyse) 295, 296.  
 Feldspatkrystalle aus dem Fichtelgebirge, eingewachsene (Formen, Zwillinge) 509.  
 Ferberit von Portugal (Vorkommen) 376.  
 Feste Metalllösungen, Härte derselben 629.  
 Fibroferrit aus der Grube der Cetine, Siena (Analyse, Entwässerung, Formel) 202.  
 Flächenwinkel, neues Verfahren zur Bestimmung derselben 298.  
 Fluorhaltiger Cement in Sandsteinen 412.  
 Fluorit von Quincy, Mass. (Vorkommen, Formen) 355.  
 Flüssige Krystalle, Untersuchung derselben im convergenten polarisierten Licht 315.  
 —, übersehene Angaben betreffs derselben 319.

Flüssige Krystalle, Myelinformen und Muskelkraft 349.  
 —, Verhalten von Schmelz- und Klärungscurven derselben und ihrer Mischungen 623.  
 —, Systembestimmung und Axenbilder derselben 623.  
 Flüssigkeiten, durchsichtig klare krystallinische 377.  
 Flußspat, Luminescenzercheinungen an blauem — 348.  
 — im Natrolithphonolith von Aussig (Vorkommen) 493.  
 — von Markirch (Formen) 512.  
 Flußspatcement in Sandstein 412.  
 Flußspatgänge der Oberpfalz 502.  
 Friedelit (Formel) 80.  
 Fuchsit aus dem Lessach-Tal im Lungau, Salzburg 416.

## G.

Gase, oxydierende und reducierende; Einwirkung derselben auf die Färbung einiger Mineralien 630.  
 Gastaldit vom Val Ivrea (opt.) 217.  
 Gediegenes Kupfer von Aljustrel und den Gruben San Domingos und Cova Redonda, Portugal (Vorkommen) 375.  
 — aus der Flatschach bei Knittelfeld (Vorkommen) 482.  
 — in und aus Einschlüssen, nieder-rheinischer Basalte 493.  
 Genesis der alpinen Talklagerstätten 500.  
 Genthit (Nickelgymnit) (Formel) 400.  
 Geologische Beobachtungen am Pizzo Forno, Tessin 400.  
 Geologische Karte des böhm. Mittelgebirges, Blatt VII (Teplitz-Boreslau) 223.  
 Geologisch-petrographische Aufnahme der Euganeen 290.  
 Geometrische Krystallographie, einige Aufgaben derselben 207.  
 — Verhältnisse bei Anhydrit, Cölestin, Baryt und Anglesit, Veränderung derselben mit der Temperatur 44.  
 Gesetze der Krystallisationsfolge in Erup-tivgesteinen, physik.-chem. 278.  
 Gesteine des Vulkans Meru in Ostafrika 284.  
 Gesteinsgänge, syenitische, des sächsischen Erzgebirges 508.  
 Glaubersalz vom Jenissej-Flusse, Sibirien (Vorkommen) 504.  
 Gleichgewicht im System Phenol-Cyclohexanol 67.  
 Glimmer, dielektrische Untersuchungen an — 311.  
 — mit ungewöhnlichen Axenwinkeln 492.  
 Gold, gediegen, von Portugal (Vorkommen) 375.  
 Gold- u. Bleiglanzkrystalle in Verwachs. mit einem Würfel von Pyrit 225.



Goldbergbau in South Mahratta, Vorderindien 505.  
 Goldfelder zu Dharwar, Vorderindien 505.  
 Goldvorkommen in Südböhmen 497.  
 Goslarit von Galena-Joplin (Vorkommen) 374.  
 Granat von Portugal (Vork.) 377.  
 — im Basalt vom Finkenberg bei Bonn (Vork.) 486.  
 Graphit aus dem Lessach-Tal im Lungau, Salzburg 446.  
 — in Einschlüssen niederrheinischer Basalte 444.  
 — mit Disthen, regelmäßige Verwachsung derselben 490.  
 — von Burda, Comitát Gömör (Vork.) 305.  
 Greenockit von Galena-Joplin (Vork.) 372.  
 — vom Picos de Europa (Vork.) 648.  
 Grenzstrahlen der Totalreflexion, Polarisationsverhältnisse derselben 380.  
 Grünerit von La Mallière (opt., Analyse) 242.  
 Gymnit (Deweylit) (Entwässerung) 98.  
 Gyps (Verhalten beim Erhitzen, Wasserabgabe) 209.  
 —, Wellenlängen der Reststrahlen desselb. 344.  
 — von Galena-Joplin (Formen) 374.  
 Gypse des toskanischen Erzgebirges und ihr Ursprung 505.  
 Gyps und Anhydrit, mikrochemische Reactionen 445.

## H.

Hämatit vom Comitát Gömör (Vorkommen) 305.  
 — von Portugal (Vork.) 376.  
 Härte der festen Metallösungen und der bestimmten chem. Verbindungen 629.  
 Härteprüfung und Härte 345.  
 Hatchettin von Bonarka bei Krakau (Analyse, opt.) 222.  
 Hauerit, chem. Einwirkung von Kaliumchlorat auf denselben 407.  
 Haupttrichtungen, opt., Bestimmung derselben an einem zweiaxigen Krystall mittels stauroskopischer Beobachtungen 293.  
 Hausmannitkrystalle von Brasilien (Formen) 284.  
 Hemiedrie, Stärke derselben 444.  
 Heteromorphe Modificationen der Phosphor-Arsengruppe 632.  
 Heteromorphit von Portugal (Vorkommen) 375.  
 Heulandit aus der Umgebung von Montresta, Sardinien (Formen, opt. Eigenschaften) 66.  
 — von Montresta, Sardinien (Analyse) 69.  
 — vom Teigarhorn, Island (Analyse, Heulanditsäure) 204.  
 — von Oberstein (Vork., Formen, opt.) 480.

Hittorf'scher Phosphor, Krystallsystem desselben 482.  
 Hornblende im Basalt vom Finkenberg bei Bonn (Vorkommen) 486.  
 —, basaltische, von Lukow (opt., Analysen) 248.  
 — von Edenville, N. Y. (opt.) 247.  
 — von Grenville (Analyse, opt.) 246.  
 — von Jan Mayen (opt.) 249.  
 — von Pargas, schwarze (opt.) 248.  
 — von Russell, N. Y. (opt., Analysen) 245.  
 — von Snarum (opt.) 245.  
 — vom Vesuv (opt.) 248.  
 — vom Vorgebirge Espichel (Formen, opt.) 292.  
 Huantajayit, Synthese desselben 405.  
 Hydrosilicate, Beitrag zum Studium derselben 73.  
 Hydrozinkit von Galena-Joplin (Analyse) 373.  
 — und Smithsonit, recente Bildung derselben in den Gruben von Raibl u. Bleiberg 506.

## I.

Identität von Stelznerit und Antlerit 9.  
 Idokras vom Sarrabus, Sardinien (opt., Formen, Vorkommen) 69.  
 — von Rio Planu Castangias (Iglesias), Sardinien (Analyse, Formen) 70.  
 Ilmenit von Quincy, Mass. (Vorkommen, Formen) 353.  
 Ilvaît, neue Betrachtungen über die Constitution desselben 442.  
 Inca-Meteoriten, Sammelkrystallisation bei der Thermometamorphose desselben 289.  
 Indium und Thallium in krystallograph. Beziehung 447.  
 Inesit von der Harstigrube (Entwässerung, Formel) 405.  
 Isoapiol + Pikrylchlorid (Axenverhältnis, Formen) 72.  
 Isoapiol + s-Trinitrotoluol (Axenverhältnis, Formen) 73.  
 Isomorphe Mischsalze von wasserfreiem Kalk-, Magnesium- und Eisencarbonat 250.  
 Isomorphismus der Calcium- und Mangan-Bisilicate 628.  
 Isotrimorphismus von Carnallit und Bromcarnallit 494.

## J.

Jamesonit aus dem Kiesbergbau-Walchen bei Öblarn (Ems-Tal) (Vorkommen) 446.  
 Jod, eine neue polymorphe Form desselben 626.  
 Jurassische Oolithe der schwäbischen Alb 409.



## K.

- Kalinit (Kaliumalaun) vom Vesuv (Vorkommen, Wassergehalt) 407.  
 Kalisalzlager im Oberelsaß 506.  
 Kaliumalaun (Kalinit) vom Vesuv (Vorkommen, Wassergehalt) 407.  
 Kaliumbestimmung in Silicaten, einfache Methode der — 488.  
 Kaliumchlorat, chem. Einwirkung desselb. auf Pyrit und Hauerit 407.  
 Kaliumchromate, Verhalten derselben bei höherer Temperatur 627.  
 Kalumpikrat (krystallogr., opt.) 425.  
 Kaliumsaccharinat (krystallogr., opt.) 635.  
 Kalk-, Magnesium- und Eisencarbonat, isomorphe Mischsalze von — 250.  
 Kalkspat von Galena-Joplin (Formen) 372.  
 — von Portugal (Vorkommen) 376.  
 Kaolinit von der National Belle Mine bei Silberton, Col. (ist monoklin) 412.  
 Karinthin v. d. Sau-Alpe (opt.) 217.  
 Katapleit (Entwässerung und Wasseraufnahme, Formel) 87.  
 — (krystallogr.) 436.  
 Kieselsäuren, Darstellung derselben nach Tschermak's Methode 444.  
 —, faserige, und deren Verhältnis zu Opal und Quarz 389.  
 —, Tschermak'sche, nähere Betrachtungen über dieselben 627.  
 Kieselsäuremineralien, Entwicklung derselben 300.  
 Kieselzinkerz (Entwässerung, Formel, neue Aufstellung) 82.  
 — von Altenberg bei Aachen (krystallogr.) 435.  
 — von Ghergur (Algerien) (Vorkommen, Axenverhältnis, Formen, opt.) 206.  
 Korund von Helsingfors (Formen, opt.) 304.  
 — (Hemiédrie, Formen) 440.  
 Krennerit (chem. Formel, Analyse) 249.  
 »Kryptoklas« (orthomimetischer Albit) 296.  
 Krystalle, flüssige, Myelinformen und Muskelkraft 349.  
 —, übersehene Angaben betreffs derselben 349.  
 —, Unterscheidung ein- und zweiaxiger — im Konoskop 279.  
 Krystallform und opt. Orientierung des Albits von Morro Velho und Grönland 286.  
 — der Cinensäure 634.  
 — des Aluminiumborides  $AlB_{12}$  634.  
 Krystallinische Flüssigkeiten, durchsichtig klare 377.  
 Krystallisation aus wässerigen Lösungen 623.  
 — der alkalischen Erden aus ihren Nitraten 628.  
 — des unterkühlten Wassers 348.  
 Krystallisationsfolge in Eruptivgesteinen, physik.-chem. Gesetze der — 278. •

- Krystallisiertes Roheisen von Teschen (Vorkommen, Analysen) 490.  
 Krystallographie, einige Aufgaben der geometrischen — 207.  
 Krystallographische Daten des Aurichalcits 297.  
 — Notizen über einige organische Additionsverbindungen 72.  
 Krystalsystem des Hittorf'schen Phosphors 482.  
 Krystalltracht des Chlornatriums in ihrer Abhängigkeit vom Lösungsmittel 452.  
 Krystalltrachten des Zinnsteines 224.  
 Krystallzwillinge, allgemeine Darstellung derselben 204.  
 Künstliche Magnesitsteine, über die mineralogische Zusammensetzung derselben, besonders über ihren Gehalt an Periklas 483.  
 Kupfer, gediegen, von Aljustrel und den Gruben San Domingos und Cova Rodonda, Portugal (Vork.) 375.  
 —, aus der Flatschach bei Knittelfeld (Vork.) 482.  
 —, und Kupferverbindungen in und aus Einschlüssen niederrheinischer Basalte 493.  
 Kupfercarbonate, Beobachtungen über die Bildung der natürlichen — 63.  
 Kupfererze von Bor in Serbien, Paragenese derselben 504.  
 Kupferschieferlager in Anhalt, das — 497.  
 Kupferkies, Resultate der Ätzmethode beim — 285.  
 — von Portugal (Vorkommen) 375.

## L.

- Lagerstätten Südafrikas, Übersicht über die nutzbaren — 498.  
 Leadhillit von Galena-Joplin (Vork.) 374.  
 Lehmann'sches Erhitzungsmikroskop, einige Demonstrationsversuche mit demselben an Leucit, Kryolith, Perowskit, Gadolinit, Quarz und Quarzglas 443.  
 Leitfähigkeit, elektr., des Antimonits von Japan (Shikoku), Beeinflussung derselben durch Strahlung 306.  
 Leptochlorite (Entwässerungstemperatur.) 489.  
 Limonit von Portugal (Vorkommen) 376.  
 Linarit von Arizona (Formen) 330.  
 Linien gesetzmäßigen Contactes der Mineralien, Erkennung derselben 304.  
 Lithidionit (Formel) 93.  
 Löllingit von Sabugal, Portugal (Vork.) 375.  
 Löslichkeit im festen Zustande zwischen aromatischen Verbindungen und den entsprechenden Hexahydrogen-Derivaten (Gleichgewicht im System Phenyl-Cyclohexanol) 67.  
 Lumineszenzerscheinungen in blauem Flußspat 348.

## M.

- Magnetit vom Comitát G6m6r (Vorkommen) 305.
- Magnetitlagerst6tte am H6uselberg b. Leoben (Vorkommen, Analysen) 500.
- des Sattlerkogels (Veitsch); Mineralien derselben 505.
- Magnetitsteine, k6nstliche; mineralogische Zusammensetzung derselben; Periklasgehalt derselben 483.
- Magnetitvorkommen in K6rnten, zwei neue — 505.
- Magnetkies, Neubildung desselben auf einer Kohlenhalde 406.
- Magneto-optische Beobachtungen, neuere, Bemerkungen dazu 346.
- Malachit im Banat (Vorkommen) 305.
- Malakon (Entw6sserung, Formel) 93.
- Manganerzvorkommen in der N6he von Guad Real, Spanien 497.
- Markasit von Galena-Joplin (Formen) 372.
- Markasitpseudomorphosen nach Pyrrhotin vom Teutoburger Wald 457.
- Melanterit aus der Grube der Cetine, Siena (Vorkommen, Analyse) 202.
- Meroxen von Assos in der Troas (ungew6hnlicher Axenwinkel) 493.
- Mesityloxydoxals6uremethylester (Formen) 407.
- Mesolith aus der Umgebung von Montresta, Sardinien 66.
- von Montresta, Sardinien (Analyse, Wasserabgabe und Aufnahme) 68.
- von der Seiser Alp (Entw6sserung) 403.
- von Palagonia (Vorkommen, Analyse, Entw6sserung, Formel) 444.
- Metallsulfide, Versuche 6ber das Eindringen schmelzfl6ssiger — in Silicatgesteine 497.
- Metavoltin vom Vesuv (Vorkommen) 407.
- Meteorisches Eisen (Umwandlung in techn. Nickeleisen) 634.
- Methode zur Bestimmung des Kaliums in Silicaten, einfache — 488.
- Methoxyzimtdazin (fl6ssige Krystalle) 320.
- Methoxyzimts6ure (fl6ssige Krystalle) 349.
- Methylamidobenzol-phenylhydrazin (fl6ssige Krystalle) 320.
- Methyl6thylnormalpropylammoniumhexachloroplatinat (krystallogr.) 551.
- Methyltri6thylnormalpropylammoniumhexachloroplatinat (krystallogr.) 546.
- Methyl6thylnormalpropylisobutylammoniumhexachloroplatinat (krystallogr.) 560.
- Methyltri6thylammoniumhexabromoplatinat (krystallogr.) 536.
- Methyltri6thylammoniumhexabromostannat (krystallogr.) 536.
- Methyltri6thylammoniumhexachloroplatinat (krystallogr.) 533.
- Methyltri6thylammoniumhexachlorostannat (krystallogr.) 535.
- Methyltriisobutylammoniumhexachloroplatinat (krystallogr.) 574.
- Methyltriisobutylammoniumhexabromostannat (krystallogr.) 576.
- Methyltripropylammoniumhexabromoplatinat (krystallogr.) 555.
- Methyltripropylammoniumhexachloroplatinat (krystallogr.) 551.
- Methyltripropylammoniumhexachlorostannat (krystallogr.) 555.
- Mikrochemische Reactionen von Gyps und Anhydrit 415.
- Mikroklin von Quincy, Mass. (Vorkommen, Zwillingsslamellen) 346.
- Mikroskop, neues, Modell IIa, nach F. E. Wright 498.
- , neues gro6es —, Modell Ib, nach Souza-Brand6o 493.
- Mikroskopmodell f6r den H6rsaal, neues — 620.
- Mineralfarben, Beitr6ge zur Kenntnis derselben (Entf6rbung durch Erhitzen in verschied. Gasen, Radiumbestrahlung) 397.
- Mineralien der Magnetitlagerst6tte d. Sattlerkogels (Veitsch) 505.
- , des Blei- und Zinkdistrictes Galena-Joplin 370.
- , welche durch Erhitzung Wasser abgeben; Beitrag zum physikalischen und chemischen Studium derselben 208.
- Minerallagerst6tten des Tessiner Massivs, Beschreibung derselben 400.
- Dalmatiens, die nutzbaren — 496.
- Mineralogie Sardinien, Notizen 6ber dieselbe (Zeolithe von Montresta) 65.
- Mineralogische Notizen aus dem Chisone-Tal (Pomarettesteinbr6che) 408.
- Mineralvorkommen, einige spanische — 624.
- Mirabilit auf Gyps vom Puchberg b. Schneeberg, Nieder6rsterreich (Vorkommen) 482.
- vom Jenissej-Flusse, Sibirien (Vorkommen) 504.
- Mischsalze, isomorphe, von wasserfreiem Kalk-, Magnesium- und Eisencarbonat 250.
- Mi6picken von Portugal (Vorkommen) 375.
- Modificationen, heteromorphe der Phosphor-Arsengruppe 632.
- Molekulare Umwandlungen des Quarzes 299.
- Molybd6nglanz von Portugal (Vorkommen) 375.
- in Einschl6ssen niederrheinischer Basalte 444.
- Molybd6nit, neue spanische Vorkommen desselben 624.
- Molybd6nocker von Porto Arado, Portugal (Vorkommen) 375.

Mosesit (neues Quecksilbermineral) von Terlingua, Texas (Analyse, krystallogr., opt.) 4.  
 Muscovit von Portugal (Vorkommen) 377.  
 — vom Fichtelgebirge (ungewöhnlicher Axenwinkel) 493.  
 Muscovitkrystalle, radialstrahlighgruppierte 487.  
 Muthmannit, ein neues Mineral (Vorkommen, Analyse, Formel) 246.  
 Myelinformen, flüssige Krystalle u. Muskelkraft 349.  
 Myrmekit 288.

## N.

Nakrit von Colmenar Viejo, Spanien (Vorkommen) 302.  
 Nassauisches Roteisensteinlager, Entstehung desselben 505.  
 Natriumchromosilicate (Darstellg., Formen, opt.) 489.  
 Natriumplatincyanür (krystallogr., opt.) 443.  
 Natrolith von Salesl (Entwässerung) 403.  
 Natronamblygonit, ein neues Mineral (Vorkommen, Analyse, Formel) 233.  
 Natürliche Kupfercarbonate, Beobachtungen über die Bildung derselben 63.  
 Nephelinkrystalle vom Vulkan Meru, Ostafrika (Formen) 235.  
 Neue Beobachtungen am sizilianischen Aragonit 440.  
 Neuer Beitrag zum Studium der chemischen Constitution der Zeolithe 204.  
 Neues großes Mikroskop, Modell Ib, nach Souza-Brandão 493.  
 Neues Mikroskop, Modell IIa, nach F. E. Wright 498.  
 Neues Verfahren, Flächenwinkel und mikroskopische Krystalle zu bestimmen 298.  
 Nickel- und Kobaltminerale vom Albiol, Tarragona, Spanien 622.  
 Nickelgymnit (Genthit) (Formel) 400.  
 3-Nitrophtal-a-methylestersäure (krystallographisch) 638.  
 3-Nitrophtal-b-methylestersäure, wasserfrei (krystallogr.) 638.  
 Noch einmal über die Äquivalenzparameter oder über die geistreiche Theorie von Barlow und Pope 205.  
 Normalpropyltriisobutylammoniumhexachloroplatinat (krystallogr.) 580.  
 Normalpropyltriisobutylammoniumhexachlorostannat (krystallogr.) 584.  
 Nutzbare Lagerstätten Südafrikas, Übersicht über dieselben 498.

## O.

Offretitähnlicher Zeolith in Drusen eines Feldspatbasaltes von den Palau-Inseln (Carolinen) 200.

Groth, Zeitschrift f. Krystallogr. XLIX.

Olivin der Limburgite der Euganeen (Formen, Pseudomorphose) 290.  
 — vom Vorgebirge Espichel (Formen) 292.  
 Olivinknollen im Basalt vom Finkenberg bei Bonn (Vorkommen) 486.  
 Oolith und Stromatolith im norddeutschen Buntsandstein 506.  
 Oolithbildende Opthalmiden im Dogger der schwäbischen Alb 409.  
 Oolithe, jurassische, der schwäbischen Alb 409.  
 Opal von Portugal (Vorkommen) 376.  
 Opthalmiden im Dogger der schwäbischen Alb, oolithbildende — 409.  
 Optische Anisotropie und durchsichtiger Substanzen, Apparat zur Erkennung und Messung derselben 494.  
 — Constanten von Eisglanz 379.  
 — Eigenschaften von Mineralien der Amphibolgruppe und ihre Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung 240.  
 — Verhältnisse bei Anhydrit, Cölestin, Baryt und Anglesit, Veränderung derselben mit der Temperatur 44.  
 Optisches Drehungsvermögen bei nicht-enantiomorphen Krystallen 407.  
 — Paradoxon 342.  
 Organische Persulfate, Pseudomorphosen derselben 632.  
 Orthit (Entwässerung, Formel) 95.  
 Orthochlorite (Entwässerungstemperaturen) 489.  
 Orthoklas vom Chisone-Tal (Analyse, Formen, Zwillinge) 409.  
 — von Portugal (Vorkommen) 376.  
 Ostalpen, Notizen über einige Mineralvorkommen der — 446, 482.  
 Ostungarische Bauxitkörper, neue, und Bauxitbildung überhaupt 504.  
 — und italienische Bauxite 504.  
 Oxim der kampherähnlichen Isomeren des Carbons  $C_{10}H_{14}$ . NOH (Axenverhältnis, Formen) 66.

## P.

Paradoxon, ein optisches — 342.  
 Paragenesis der Kupfererze von Bor in Serbien 504.  
 — der Zeolithe der Trappbasalte der Färöer 280.  
 Paragonit vom St. Gotthard (ungewöhnlicher Axenwinkel) 492.  
 Pargasit von Pargas (opt., Analyse) 246.  
 — von Grenville, Ottawa und von Pargas, Finnland (opt.) 280.  
 Parisit, chemische Zusammensetzung und Krystallform, neues Vorkommen derselben in den Granitpegmatiten von Quincy, Mass. 332.  
 Partielle und totale Reflexion des Lichtes an durchsichtigen inactiven Krystallen 380.



Periklas in künstlichen Magnesitsteinen 483.  
 Persulfate, organische; Pseudomorphosen derselben 682.  
 Perthitstructurén, über die — 303.  
 Petrographische Untersuchungen an Eruptivgesteinen von der Insel Neupommern unter besonderer Berücksichtigung der eutektischen Verhältnisse pyroxen-andesitischer Magmen 279.  
 Pharmakolith von Schlading (Vorkommen) 482.  
 Phenakit von Ehrenfriedersdorf, Erzgebirge (Vorkommen, Formen) 484.  
 — von Döbschütz bei Görlitz (Vorkommen, Formen) 494.  
 — von Tschirnitz bei Jauer, Schlesien (Vorkommen, Formen) 491.  
 Phenol-Cyclohexanol, Gleichgewicht im System — 67.  
 Phosphor, Hittorf'scher, Krystallsystem desselben 482.  
 —, roter (krystallogr.) 632.  
 Phosphor-Arsengruppe, heteromorphe Modificationen derselben 632.  
 Phosphormodificationen (spec. Gewichte) 633.  
 Phosphorit von Catalonien (Vorkommen) 622.  
 Phillipsit vom Vesuv (Entwässerung) 403.  
 Physikalisch-chemische Gesetze der Krystallisationsfolge in Eruptivgesteinen 278.  
 Piezopleochroismus (Dichroismus durch Druck) an den Silberhaloiden (Versuch von A. v. Lasaulx) 485.  
 Pikrate von Kalium und Ammonium (krystallogr., opt.) 425.  
 Pisanit von Bor, Serbien (Vorkommen) 501.  
 Plagioklase, stöchiometrische Curven derselben 208.  
 Planteilungen, regelmäßige 360.  
 Platindoppelcyanüre (krystallogr., opt.) 443.  
 Pleochroitische Krystalle, singuläre Richtungen in denselben 344.  
 Plusinglanz (Argyrodit) von Freiberg (ein zweites altes Vorkommen, Analyse) 483.  
 Polymere Formen des Arsenmetalles 637.  
 Polymorpher Aufbau der Tetraalkylammoniumhexachloroplatinate, usw.; Übersicht über denselben 592.  
 Pomaretto-Steinbrüche (Chisone-Tal) (Mineralien derselben) 408.  
 Portugiesische Mineralien 375.  
 Prehnit (Entwässerung) 77.  
 Pseudodeweylit, ein neues Mineral (Analyse, Formel, Entwässerung) 98.  
 Pseudomorphosen nach der Spaltbarkeit, die — 442.  
 —, organischer Persulfate 632.  
 — von Markasit nach Pyrrhotin vom Teutoburger Wald 457.

Pyrit, chemische Einwirkung von Kaliumchlorat auf denselben 407.  
 — von Galena-Joplin (Formen) 372.  
 — von Portugal (neue Vorkommen) 375.  
 — von Torrelodones, Spanien (Vorkommen) 302.  
 Pyritkrystalle von Caravaca, Murcia (Formen) 303.  
 Pyromorphit von Galena-Joplin (Formen) 374.  
 Pyrosomalith von Nordmarken (Formen, Entwässerung, Formel) 79.  
 Pyroxen der Barkevikit-Reihe vom Vulkan Meru, Ostafrika (opt.) 285.  
 Pyroxenkrystalle vom Vulkan Meru, Ostafrika (Formen, opt.) 285.

## Q.

Quarz von Galena-Joplin (Formen) 372.  
 — von Portugal (neue Vorkommen) 376.  
 —, Opal und Chalcedon (Löslichkeit in Kalilauge) 392.  
 —, Verwitterung und molekulare Umwandlungen desselb. 299.  
 Quarzkrystalle vom Chisone-Tal (Formen) 409.  
 Quecksilber, gediegen, vom steirischen Erzberge (Vorkommen) 446.

## R.

Radialstrahlig gruppierte Muscovitkrystalle 487.  
 Radioactives Mineral (Chalkolith) von Albalá, Cáceres (Vorkommen) 649.  
 Reactionen, mikrochemische, von Gyps und Anhydrit 445.  
 Realgar aus der Stanz im Mürtale (Vorkommen) 446.  
 Recente Bildung von Smithsonit und Hydrozinkit in den Gruben von Raibl und Bleiberg 506.  
 Reciprokes Salzpaar  $\text{NaCl} - \text{K}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{KCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4$  625.  
 Regelmäßige Planteilungen 360.  
 — Verwachsung des Graphits mit Disthen 490.  
 — Verwachsungen von Biotit-Phlogopit-Rutil von Ottawa, Canada; Asterismus derselben 456.  
 Reststrahlen, Wellenlängen derselben von Gyps 344.  
 Resultate der Ätzmethode beim Kupferkies 285.  
 Rhomboëdrisches System, directe und inverse Formen desselben 205.  
 Richterit von Långban (opt., Analyse) 244.  
 Riebeckit von Quincy, Mass. (Vorkommen, opt., Analyse, Formel) 347.  
 Risorit, ein neues Mineral (Vorkommen, Analyse) 629.



Roheisen, krystallisiertes, von Teschen (Vorkommen, Analysen) 490.  
 Rosasit, ein neues Mineral der Grube Rosas, Sulcis, Sardinien (Eigenschaften, Vorkommen, Analyse) 74.  
 Rotation eines Turmalinkrystalles durch geradlinig polarisiertes Licht 344.  
 Roteisensteinlager, nassauisches; Entstehung desselben 506.  
 Roter Phosphor (krystallogr.) 632.  
 Rotkupfererz von Portugal (Vorkommen) 376.  
 Rotnickelkies von Riechelsdorf (Axenverhältnis, Formen) 477.  
 Rotnickelkieskrystalle von Freiberg i. S. (Vorkommen, Formen) 480.  
 Rubidiumplatincyannür (krystallographisch, optisch) 149.  
 Rubidiumsaccharinat (krystallogr., opt.) 336.  
 Rumpfit vom Häuselberg bei Leoben (opt., Analyse) 500.  
 — vom Kaintaleck bei Oberdorf im Tragößtal bei Bruck a. d. Mur (Vorkommen, Analyse) 504.  
 S.  
 Saccharin (krystallogr., opt.) 635.  
 Sammelkrystallisation bei der Thermometamorphose von Inca-Meteorereisen 289.  
 — bei Ausscheidungen aus dem Schmelzfluß 290.  
 Sand-Baryt von Kharga, Ägypten 226.  
 Sandsteine mit fluorhaltigem Cement 442.  
 — mit Flußspatcement 442.  
 Sassolin vom Vesuv (Vorkommen, Formen, opt.) 407.  
 Sattlerkugel (Veitsch), Mineralien der Magnesitlagerstätte desselben 505.  
 Scandium, über das — (in Wolframit von Zinnwald) 629.  
 Schaumstruktur des Schwefels und deren Einfluß auf Doppelbrechung, Dichroismus, elektrische Eigenschaften und Krystallbildung 306.  
 Scheelit von Portugal (Vorkommen) 376.  
 Schmelzen von Kaliumchlorid mit Silberchlorid und den Kaliumchromaten, die — 626.  
 Schmelzpunkte der Chloroplatinate der quaternären Ammoniumbasen 584.  
 — und Erweichungspunkte von Silicatgemengen 408.  
 Schmelzwärmen und spezifische Wärmen der isomorphen Substanzen und ihrer Mischungen 625.  
 Schmelz- und Klärungscurven flüssiger Krystalle und ihrer Mischungen 623.  
 Schwefel, Schaumstruktur desselben 306.  
 Schwerspat mit Lamellen, vom Rosenhof bei Claustal 446.  
 Secundäre Zwillingslamellen im Zinnstein 487.

Senkrechte zu einer Fläche, die — 204.  
 Sepiolith (Wassergehalt, Formel, Wasseraufnahme) 95.  
 Serpentin, edler, v. d. Eyres-Halbinsel (Entwässerung) 78.  
 Serpentin aus dem Lessach-Tal im Lungau, Salzburg 446.  
 Silberorthosulfovanadat  $Ag_3VO_4$  (krystallograph.) 640.  
 Silicatschmelzen, neue experimentelle Beiträge zur Kenntnis derselben (Schmelzpunkterniedrigung, Löslichkeitsgesetz) 393.  
 —, Dissociation derselben 639.  
 —, Erstarrungscurven einiger — 639.  
 Sillimanit im Basalt vom Finkenbergr bei Bonn (Vorkommen) 487.  
 Singuläre Richtungen in pleochroitischen Krystallen 344.  
 Skiodromen, Bedeutung derselben für die Krystalloptik 282.  
 Skolezit von Suderö (Vorkommen, opt.) 400.  
 — vom Teigarhorn (Entwässerung) 403.  
 Skorodit von Panasqueira, Portugal (Vorkommen) 376.  
 Smithsonit von Galena-Joplin (Formen) 373.  
 — und Hydrozinkit, recente Bildung derselben in den Gruben von Raibl und Bleiberg 506.  
 Solquellen am Jenissej-Flusse, Sibirien 504.  
 Spaltbarkeit der Pseudomorphosen 442.  
 Spaltungslinien und Linien gesetzmäßigen Contactes der Mineralien, Erkennung derselben 304.  
 Spanische Mineralvorkommen, einige — 527.  
 Spezifische Wärmen und Schmelzwärmen der isomorphen Substanzen und ihrer Mischungen 625.  
 Stärke der Hemiedrie 444.  
 Steenstrupin (Entwässerung, Formel) 94.  
 Steinsalz; blaues; Beitrag zur Kenntnis desselben 406.  
 — und Sylvin, Dispersion derselben im Ultrarot 340.  
 Stelznerit, Identität mit Antlerit 9.  
 Stilbit aus der Umgebung von Montresta, Sardinien (Formen) 66.  
 Stöchiometrische Curven der Plagioklasse und der wichtigsten Oxyde 208.  
 Stokesit (Formel) 89.  
 Stromatolith und Oolith im norddeutschen Buntsandstein 506.  
 Strontiumplatincyannür (krystallogr., opt.) 148.  
 Sulvanit (Analysen, Formel) 640.  
 Syenitische Gesteinsgänge des sächsischen Erzgebirges 508.  
 Sylvin und Steinsalz, Dispersion derselben im Ultrarot 340.  
 Symmetrie des Wulfenits 495.  
 Synthese des Huantajayits 405.

Synthetische Studien (Schmelzpunkte und Erweichungspunkte v. Silicatgemengen) 408.

System Phenol-Cyclohexanol, Gleichgew. in demselben 67.

Systembestimmung und Axenbilder flüssiger Krystalle 623.

### T.

Talk aus dem Lessach-Tal im Lungau, Salzburg 446.

Talklagerstätten, Genesis der alpinen — 500.

Taramellit, ein neues Eisen-Baryumsilicat (Vorkommen, Eigenschaften, opt., vorläuf. Analyse) 67.

—, ein neues Mineral (Vorkommen, Eigenschaften, Analyse) 488.

Temperaturänderungen, Einfluß derselben auf die anomale Dispersion in Krystallen 345.

Temperaturen, bei welchen das Wasser der Chlorite und Biotite entweicht 489.

Teplitzer Thermen (geolog.) 224.

Tessiner Massiv, Beschreibung der Mineral-lagerstätten desselben 400.

Tetraäthylammoniumhexabromoplatinat (krystallogr.) 542.

Tetraäthylammoniumhexabromostannat (krystallogr.) 543.

Tetraäthylammoniumhexachloroplatinat (krystallogr.) 544.

Tetraäthylammoniumhexachlorostannat (krystallogr.) 542.

Tetraisobutylammoniumhexachloroplatinat (krystallogr.) 582.

Tetramethylammoniumhexabromoplatinat (krystallogr.) 522.

Tetramethylammoniumhexabromostannat (krystallogr.) 522.

Tetramethylammoniumhexachloroplatinat (krystallogr.) 524.

Tetramethylammoniumhexachlorostannat (krystallogr.) 522.

Tetrapropylammoniumhexabromoplatinat (krystallogr.) 568.

Tetrapropylammoniumhexabromostannat (krystallogr.) 574.

Tetrapropylammoniumhexachloroplatinat (krystallogr.) 567.

Thallium und Indium in krystallograph. Beziehung 447.

Thaumasit (Entwässerung und Wasseraufnahme) 78.

— von Beaver Co., Utah (Vorkommen, physikal. Eigenschaften, Analyse) 236.

Theorie der durch äußere Einwirkung erzeugten Doppelbrechung, Bemerkungen zu derselben 343.

Thermoluminescenz von Mineralien, über die — 648.

Thermoluminescierende Mineralien Spaniens 648.

Thermometamorphose an Kalkspat und Kalkstein 289.

Thomsonit vom Table Mount, Golden Co. (Entwässerung) 403.

Titanit im Basalt vom Finkenberg bei Bonn (Vorkommen) 487.

Titanitkrystalle vom Vulkan Meru, Ostafrika (Formen) 285.

Topas vom Greifenstein, vom Epprechtstein und von Pöberschau (Formen, Vorkommen) 484.

Totalreflexion, Polarisationsverhältnisse der Grenzstrahlen der — 380.

Transversale magnetische Doppelbrechung 346.

Tremolit aus dem Lessach-Tal im Lungau, Salzburg 446.

— aus der Schweiz (opt.) 243.

— von Albrechtsberg, Niederösterreich (opt.) 244.

— von Edenville, N. Y. (opt.) 245.

— von Gouverneur, N. Y. (opt.) 245.

— von Pierrepont, N. Y. (opt.) 245.

— von Villa del Prado, Spanien (Vorkommen) 302.

Tremolitvorkommen zu Galba bei Montseny 648.

Triäthylisobutylammoniumhexachloroplatinat (krystallogr.) 559.

Triäthylisobutylammoniumhexachlorostannat (krystallogr.) 560.

Triäthylnormalpropylammoniumhexabromoplatinat (krystallogr.) 554.

Triäthylnormalbutylammoniumhexabromoplatinat (krystallogr.) 558.

Triäthylnormalbutylammoniumhexachloroplatinat (krystallogr.) 557.

Triäthylnormalbutylammoniumhexachlorostannat (krystallogr.) 558.

Triäthylnormalpropylammoniumhexachloroplatinat (krystallogr.) 549.

Triäthylnormalpropylammoniumhexachlorostannat (krystallogr.) 550.

Trimethylactivamylammoniumhexachloroplatinat (krystallogr.) 544.

Trimethyläthylammoniumhexabromoplatinat (krystallogr.) 524.

Trimethyläthylammoniumhexabromostannat (krystallogr.) 524.

Trimethyläthylammoniumhexachloroplatinat (krystallogr.) 523.

Trimethyläthylammoniumhexachlorostannat (krystallogr.) 523.

Trimethylisoamylammoniumhexachloroplatinat (krystallogr.) 545.

Trimethylisobutylammoniumhexachloroplatinat (krystallogr.) 538.

Trimethylisopropylammoniumhexachloroplatinat (krystallogr.) 526.

Trimethylnormalbutylammoniumhexachloroplatinat (krystallogr.) 537.

Trimethylnormalbutylammoniumhexachlorostannat (krystallogr.) 538.  
 Trimethylnormalpropylammoniumhexachloroplatinat (krystallogr.) 524.  
 Trimethylnormalpropylammoniumhexachlorostannat (krystallogr.) 525.  
 Trimorpholin (krystallogr., opt.) 636.  
 Trimorpholinhydrochlorat (krystallogr., opt.) 636.  
 Trimorpholinjodmethylat (krystallogr., opt.) 637.  
 Tripropylnormalbutylammoniumhexachloroplatinat (krystallogr.) 573.  
 Tripropylnormalbutylammoniumhexachlorostannat (krystallogr.) 574.  
 Tschermak'sche Kiesel säuren, nähere Betrachtungen über dieselben 627.  
 Tschermak's Methode der Darstellung von Kiesel säuren durch Zersetzung natürlicher Silicate, Bemerkungen und Versuche dazu 444.  
 Tsumeb im Otavi-Bezirk, Deutschsüdwestafrika, die Erzlagertätte von — 495.  
 Turmalin von Portugal (Vorkommen) 377.  
 Turmalinkrystall, Rotation desselben durch geradlinig polarisiertes Licht 344.

## U.

Übersehene Angaben betreffs flüssiger Krystalle 349.  
 Umkehrbare Umwandlung des Kryoliths 443.  
 Umwandlung des Kryoliths, umkehrbare — 443.  
 Umwandlungen, molekulare, des Quarzes 299.  
 Umwandlungspunkte der Chloroplatinate der quaternären Ammoniumbasen 586.  
 Ungarische Aluminiumerze (Analysen) 304.  
 Unterkühltes Wasser, Krystallisation desselben 318.  
 Unterscheidung ein- und zweiaxiger Krystalle im Konoskop 279.  
 Untersuchung flüssiger Krystalle im convergenten, polarisierten Licht 315.  
 Uranophan von Sabugal, Portugal (Vorkommen) 377.  
 Urausscheidungen im Basalt vom Finkenberg bei Bonn 486.

## V.

Vanadinit von Arizona (Zusammensetzung, Formen) 325.  
 Vanadin-Schwefelverbindungen (krystallogr.) 640.  
 Veränderung der geometrischen und optischen Verhältnisse mit der Temperatur bei Anhydrit, Cölestin, Baryt und Anglesit 44.  
 Vereinfachung der Gleichungen der Cosinus der Krystallwinkel, um dieselben mit den Gauss'schen Logarithmen aufzulösen 203.

Vergleich von Anhydrit, Cölestin, Baryt und Anglesit in bezug auf die Veränderung ihrer geometrischen und optischen Verhältnisse mit der Temperatur 44.  
 Verwachsung von Gold- und Bleiglanzkrystallen mit Pyrit 225.  
 —, regelmäßige, des Graphits mit Disthen 490.  
 Verwachsungen, regelmäßige, von Biotit-Phlogopit-Rutil von Ottawa, Canada; Asterismus derselben 456.  
 Verwitterung und molekulare Umwandlungen des Quarzes 299.  
 Vesuvian von Orsaviñá (Vorkommen) 624.  
 — von Portugal (Vorkommen) 377.  
 Vivianit aus der Stanz im Mürztale (Vorkommen) 446.  
 Voltait vom Vesuv (Vorkommen) 407.  
 Vorkommen von Diamanten in Diabasen und Pegmatiten 500.  
 — von Glaubersalz (Mirabilit) und Solquellen am Jenissej-Flusse in Sibirien 504.  
 Vorrichtung zur Erkennung und Messung geringster Doppelbrechung 495.

## W.

Wasser, unterkühltes, die Krystallisation desselben 348.  
 Wassergehalt der Zeolithe 400.  
 Weißnickelkies von Riechelsdorf (Vork., Formen, Axenverhältnis) 499.  
 Wellenlängen der Reststrahlen von Gyps 344.  
 Whewellit mit neuen Formen und neuem Zwillingsgesetz 498.  
 — von Burgk bei Dresden (Formen), von »Himmelsfürst« bei Freiberg (Formen) und von Zwickau (Formen) 498.  
 — von »St. Sylvester« bei Urbeis im Weiertal (Formen) 542.  
 Winkel, abnormer, am Calcit 620.  
 Wismuthocker von San Diego Co., Californien (Vorkommen, Analysen, Formel) 229.  
 Wolframit von Portugal (Vorkommen) 376.  
 — von Zinnwald (Scandiumgehalt desselben) 629.  
 Wolframocker von Matta da Rainha, Penamacor, Portugal (Vorkommen) 375.  
 Wulfenit von Arizona (Formen) 326.  
 — von Quincy, Mass. (Vorkommen, Formen) 356.  
 — von Rudnik, Kärnten (krystallogr.) 44.  
 —, Symmetrie desselben 495.  
 Wurtzit von Galena-Joplin (Formen, Analyse) 372.

## X.

Xanthophyllit v. d. Schischimskaja Gora (Wassergehalt, Formel) 84.



## Y.

Yttriumplatinocyanür (krystallogr., opt.)  
122.

## Z.

Zeemann'sches Triplet, normales, die Dismmetrien desselben 346.

Zeolith, offretitähnlicher — in Drusen eines Feldspatbasaltes von den Palau-Inseln (Carolinen) 200.

Zeolithe der Trappbasalte der Färöer, Paragenesis derselben 280.

—, Neuer Beitrag zum Studium der chem. Constitution derselben 204.

—, Rolle des Wassers in denselben 100.

—, über die Constitution der — 208.

— von Montresta, Sardinien, chemische Untersuchung ders. 68.

Zeolithvorkommen in der Nähe von Montresta, Sardinien 65.

Zinkblende (Formensystem, Ätzversuche)  
395.

— von Galena-Joplin (Formen) 374.

— von Portugal (Vorkommen) 375.

Zinnerzlagertstätten des Herberton-Districts, Queensland 503.

Zinnober von Maltern und Hochneukirchen, Niederösterreich 446.

Zinnobergeschiebe von Gratwein bei Graz (Vorkommen) 482.

Zinnstein, secundäre Zwillinglamellen im — 487.

—, Krystalltrachten desselben 224.

— von Portugal (Vorkommen) 376.

Zirkon im Basalt vom Finkenberg bei Bonn (Vorkommen) 486.

Zoisit vom Gerez, Portugal (Vorkommen)  
377.

Zwillinglamellen, secundäre, im Zinnstein  
487.

## Berichtigungen zu Bd. 49.

Seite 32 Zeile 4 des Textes lies: »wechselnder Temperatur« statt »derselben Temperatur«.

- 408 - 3 v. o. lies: »von Sales« statt »vom Sales«.

- 406 - 4 v. o. - »Dysanalyt« statt »Dysanalit«.

- 249 - 24 v. u. - »Fredriksvärn« statt »Frederiksvärn«.

- 307 - 46 v. u. - »sie bestehen aus radial angeordneten Röhren oder kugelförmigen Blasen«.

Ebenda zu dem Abschnitte über Sphärokrystalle II. Klasse möge aus der früheren Abhandlung »über Doppelbrechung der Gallerte« noch hinzugefügt werden: »Die an Sphärokrystallen von Calciumcarbonat, Kieselsäure usw. beobachteten Airy'schen Spiralen erklären sich, wenn man annimmt, daß die obere Halbkugel des Sphärokrystalls links gewundene, die untere Halbkugel rechts gewundene, gedehnte Röhren enthält«.

Seite 320 Zeile 4 v. o. lies: »phenylhydrazin« statt »phenylhydracin«.

- 330 - 46 v. u. - »Cerro Gordo« statt »Cero Gordo«.

- 353 - 44 v. u. - »Fallon« statt »Fallous«.

- 409 - 48 v. u. - »vom Mulatto« statt »von Mulatto«.

- 447 Anm. 1) ergänze: »Marshall«.

- 449 lies: »a. Darstellungs- und Analysenmethode« statt »Trennungs- und Analysenmethode«.

- 449 Zeile 7 v. u. lies: »begegnete ich hier nicht den Schwierigkeiten«.

- 420 - 3 v. o. - »um Überhitzen und daraus folgende Zerstörung zu vermeiden«.

- 420 - 4 v. u. - »St. Andrews Univ. Anivers. Public. 4914«.

- 426 - 4 v. o. - »4.  $K_3TiCl_6 \cdot 2H_2O$ « statt »4.  $H_3TiCl_6 \cdot 2H_2O$ «.

- 428 - 7 v. u. - »eingehende krystallographische Untersuchung« statt »eingehende Untersuchung«.

- 428 ergänze 1): Meyer, Zeitschr. f. Chemie 1868, 4, 450, 429.

- 434 Zeile 3 v. o. lies: »Diff. 9'« statt »11'«.

- 434 - 2 v. u. - » $K_3TiCl_6$ « statt » $K_3Ti_2Cl_6$ «.

- 436 - 23 v. u. - »genügen die obigen Angaben nicht« statt »genügen die obigen Angaben«.

- 436 - 42 v. u. ergänze nach  $Rb_3TiBr_6 \cdot 2H_2O$ : »durch zwei Componenten«.



Seite 437 Zeile 5 v. o. lies:  $\text{Cs}_2\text{InCl}_5$  statt  $\text{C}_3\text{InCl}_5$ .

- 437 - 8 u. 7 v. u. lies: »Im Falle der Cs-Salze sind die Krystalle nach *b* verlängert und zeigen auch mit der Einführung von *Br* für *Cl* größere Entwicklung von {120}«.
- 437 Anm. 2) lies: »Cryst. Struct. a. Chem. Const. 407« statt »187«.
- 439 Zeile 9 u. 8 v. u. gehören die Zahlen 630 40' und 790 3' auf Z. 8.
- 441 - 5 der Tabelle lies: »690 56'« statt »690 54'«.
- 443 - 13 v. u. lies: »+ 0,470« statt »0,480«.
- 443 - 5 v. u. - »0,3578« statt »0,3568«.
- 444 - 5 v. o. - »6,7537« statt »6,7577«.
- 445 - 6 v. o. - »0,4338« statt des kleingedruckten »4,7124«.
- 446 - 5 v. o. - »nicht genau bestimmt« statt »nicht bestimmt«.
- 446 - 8 v. o. ergänze nach Elementarparallelepipeden: »wie für die Axenverhältnisse«.
- 446 - 5 v. u. lies: »in ungefähr gleichem Maße« statt »in gleichem Maße«.
- 447 - 4 f. lies: »*Sb* ersetzt durch *Tl* und *Br* durch *Cl*  
»*Fe* ersetzt durch *In* usf.« statt »*Sb* für *Tl* und *Br* für *Cl*.  
»*Fe* für *In* usf.«.
- 447 - 22 v. u. lies: »in verschiedenen Richtungen sich ändern« statt »im obigen Fall abnehmen«.
- 447 - 15 v. u. ergänze nach »Hinsicht«: »verhältnismäßig«.
- 448 - 16 v. o. lies: »unbedeutenderen« statt »bedeutenderen«.
- 449 - 19 v. o. - »mag vielleicht darauf hindeuten« st. »deutet darauf hin«.
- 450 - 2 v. u. - » $\text{K}_3\text{InBr}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ « statt » $\text{K}_3\text{InBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ «.
- 451 - 3 v. o. - » $(\text{NH}_4)\text{TiBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ « statt » $(\text{NH}_4)_2\text{TiBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ «.
- 451 - 18 v. u. - » $\text{MX}_3$ « statt » $\text{RX}_3$ «.
- 451 - 17 v. u. - »das Gegenteil gilt« statt »das Gleiche gilt«.
- 452 - 12 v. o. - »bestimmbar war« statt »bestimmt wird«.
- 452 - Anm. 2) ergänze: »Abegg und Bodländer«.
- 453 - 4 v. o. lies: »trägt wahrscheinlich nicht wenig bei« st. »trägt nicht bei«.
- 453 - 20 v. u. - »die neuen *In*-Salze« statt »die *In*-Salze«.
- 453 - 2 v. u. - »Fast gleich groß« statt »Gleich groß«.

## Mitteilung der Redaction.

Bezugnehmend auf das 1887 erschienene Circular an die Leser und Mitarbeiter der Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie (von welchem noch einzelne Exemplare auf Wunsch zur Verfügung stehen) bittet Unterzeichneter, bei den zur Publication bestimmten Zusendungen das Folgende zu beachten.

Die in deutscher Sprache eingehenden Manuscripte gelangen tunlichst in der Reihenfolge des Einlaufs zum Druck. Von englischen oder französischen Manuscripten kann auf Wunsch des Autors durch die Redaction eine Übersetzung besorgt werden, doch bedingt dies natürlich eine Verzögerung der Publication. Keine Aufnahme finden Abhandlungen, welche anderswo in deutscher Sprache erschienen sind oder erscheinen werden, sowie solche, welche den Charakter von »vorläufigen Mitteilungen« besitzen.

Das zu den Manuscripten benutzte Papier ist nur einseitig zu beschreiben.

Die Manuscripte sind gut leserlich zu schreiben und auf die Anordnung von Tabellen, Formeln u. dergl. die größtmögliche Sorgfalt zu verwenden (die erheblichen Correcturkosten, welche Änderungen im Arrangement solcher Teile des Satzes erfordern, fallen, wenn sie durch Undeutlichkeit des Manuscriptes verursacht werden, ebenso wie diejenigen größerer nachträglicher Einschaltungen, dem Autor zur Last). Als Symbole der Krystallformen dienen die Miller'schen mit der Reihenfolge der Axen nach Weiß. Die anzugebenden Winkel sind die der Normalen der Flächen. Citate sind immer möglichst vollständig zu geben, d. h. außer dem Titel des betr. Journals Jahr- und Bandzahl, sowie die Seitenzahl, z. B. »Bull. soc. franç. d. min. Paris 1897, 20, 472«. Bei Arbeiten, welche seit dem Bestehen der »Zeitschrift« erschienen sind, ist stets das Citat des Referates, z. B. »Ref. diese Zeitschr. 31, 73« hinzuzufügen (in den Auszügen dürfte das letztere Citat überhaupt genügen).

Alle Figuren sind auf besonderen Blättern beizulegen und zwar jede Figur auf einem eigenen Blatte. Die Zeichnungen sind mit feinem Bleistift auf glattem Papier auszuführen und sollen auch die benutzten Hilfslinien enthalten, da diese dem Lithographen die Controlle der Richtigkeit der Ausführung und der Orientierung der Copie wesentlich erleichtern. Undeutliche Stellen der Zeichnung sind durch beigegegebene Skizzen in größerem Maßstabe zu erklären. Figuren, welche in photographischer Reproduction zur Herstellung von Textclichés benutzt werden sollen, können (mit Ausnahme der Buchstaben, welche jedenfalls nur mit Bleistift einzutragen sind) mit

tiefschwarzer Tusche ausgezogen werden, doch ist darauf zu achten, daß die Randlinien der Krystallformen um ca.  $\frac{1}{3}$  feiner und die punktierten hinteren Kanten noch schwächer gehalten werden. Sind die Figuren in größerem Maßstabe ausgeführt, so müssen behufs der photographischen Verkleinerung natürlich alle Linien im Verhältniß stärker sein. »Auszüge« können Figuren nur ausnahmsweise beigegeben werden.

Die Autoren erhalten von ihren Originalmitteilungen 50 Separatabzüge gratis, eine größere Zahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird gebeten, die Anzahl der gewünschten Sonderabzüge auf der ersten Seite des Manuscriptes zu vermerken und etwaige spätere Wünsche oder Reclamationen wegen deren Zusendung an die Verlagsbuchhandlung Wilhelm Engelmann in Leipzig, Mittelstr. 2, zu richten.

Die Correcturen sind spätestens innerhalb drei bis vier Tagen nach Empfang von dem Autor zu erledigen und (ohne Manuscript) an den Unterzeichneten zurückzusenden.

Die zum Referat an die Redaction eingesandten Separatabzüge aus anderen Zeitschriften enthalten zuweilen keine Angaben, aus denen der Ort des Erscheinens ersichtlich ist. Behufs genauer Citierung derselben in dem betreffenden Auszuge wird gebeten, den Titel, Jahrgang, Band- und Seitenzahl der Zeitschrift, in welcher sie veröffentlicht sind, auf denselben anzugeben. Arbeiten, aus denen Tabellen u. dergl. im Auszuge wiedergegeben wären, sind womöglich in zwei Exemplaren einzusenden.

München, 6. Brieffach.

Prof. P. Groth.

---

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

---



Fig.1.

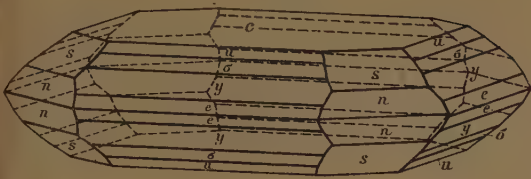


Fig.3.



Fig.2.

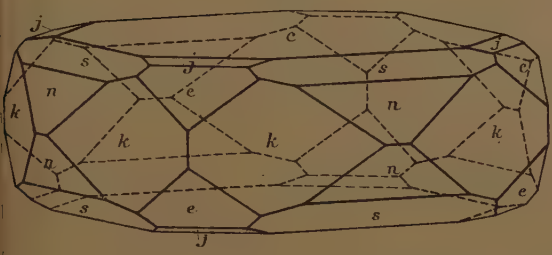


Fig.4.

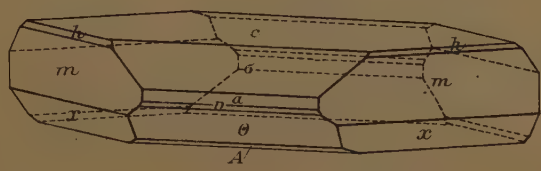


Fig.5.

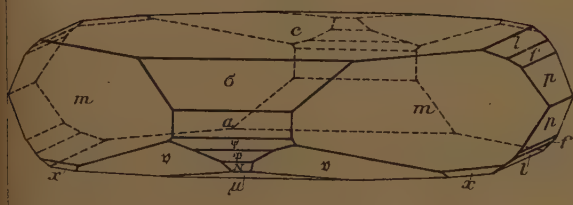
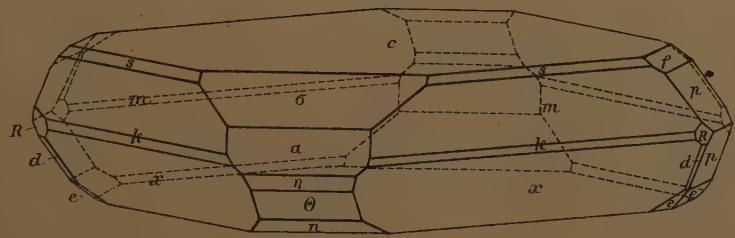


Fig.6.



Lith. Hubert A. B. v. München.



Kieselzinkerz

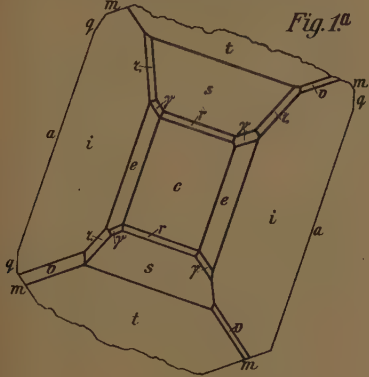


Fig. 1a

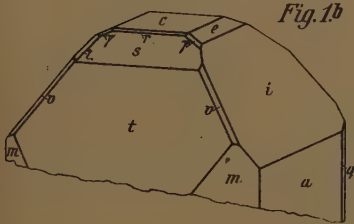


Fig. 1b

J. Soellner, Fayalit o. Pantelleria.

Fig. 3.

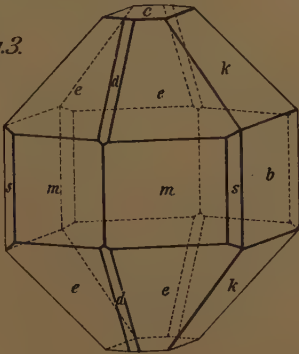


Fig. 4.

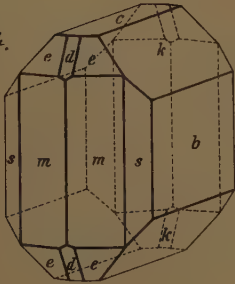
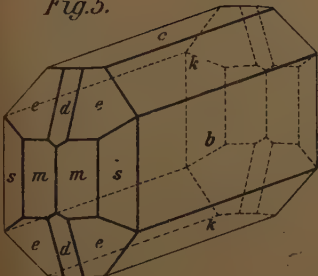
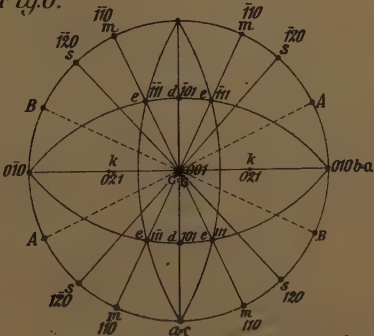


Fig. 5.

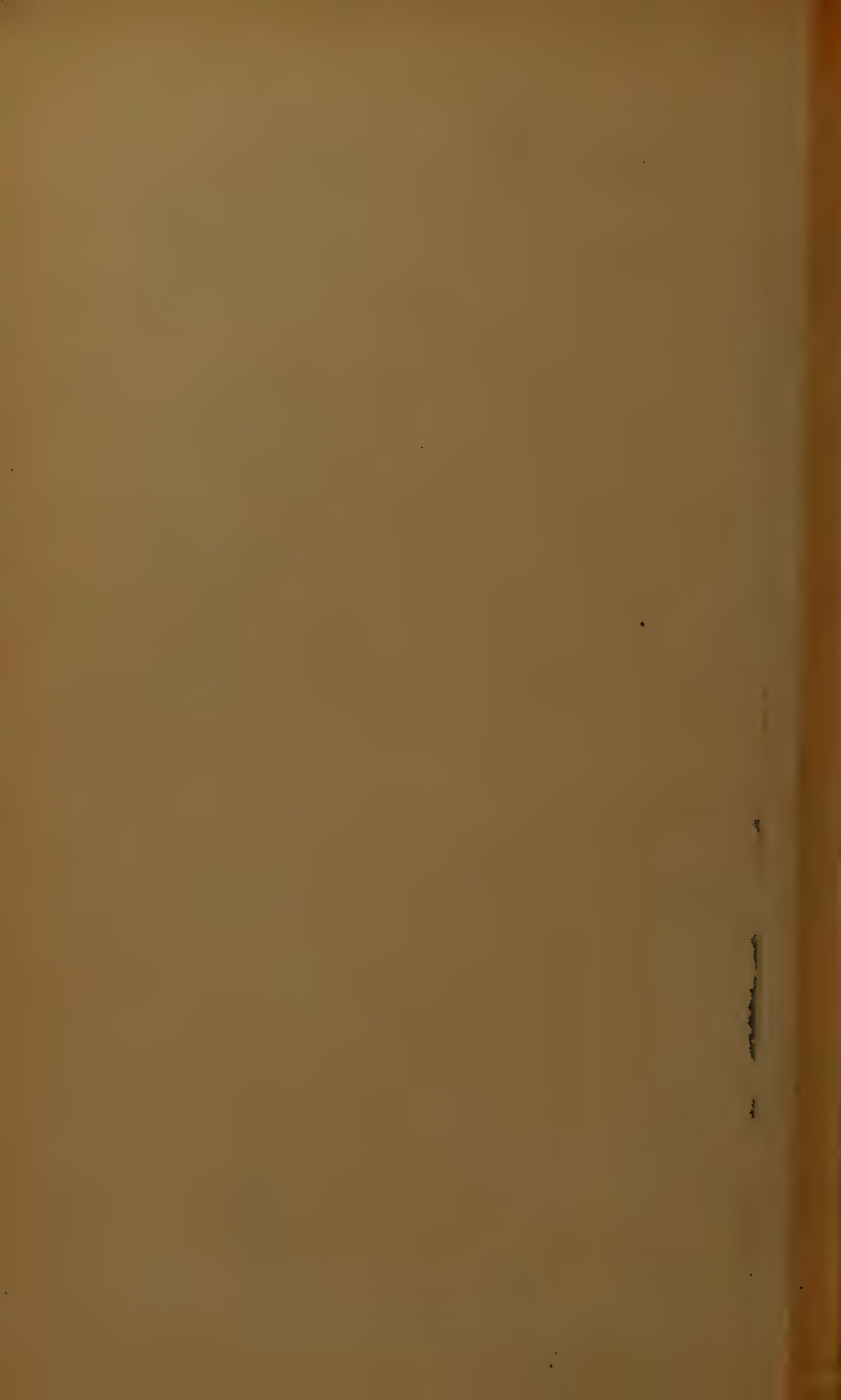


Auf. del.

Fig. 6.




Lith. Hubert Kähler, München.












Sphärolithe vom 2. Glied der Reihe II<sup>a</sup> (Versuch 8)  
700-fach vergrößert



Sphärolithe vom 2. Glied der Reihe III<sup>b</sup> (Versuch 23)  
700-fach vergrößert





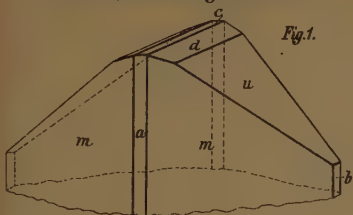


Fig. 1.

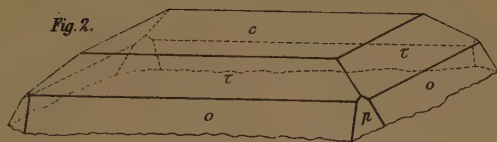


Fig. 2.

Fig. 3.

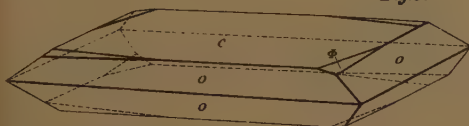


Fig. 4.

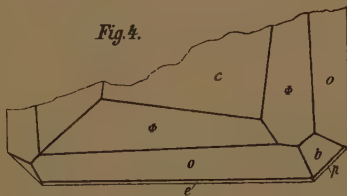


Fig. 6.

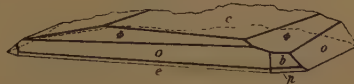


Fig. 7.

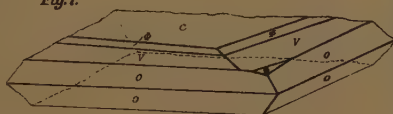


Fig. 8.



Fig. 9.



Fig. 13.

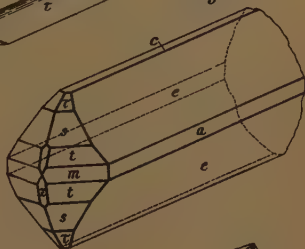


Fig. 11.

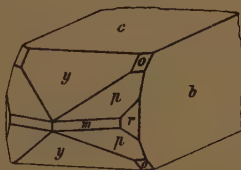


Fig. 12.



Fig. 17.



Fig. 15.

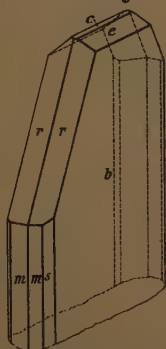


Fig. 16.

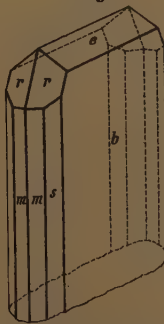
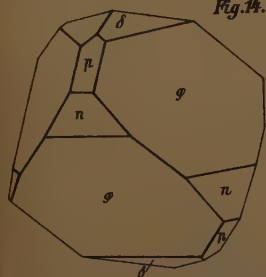


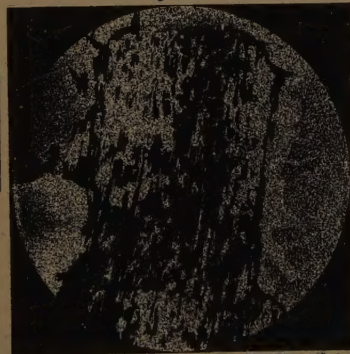
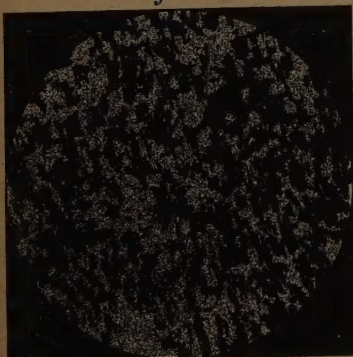
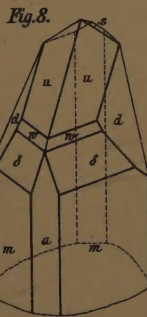
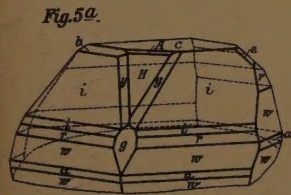
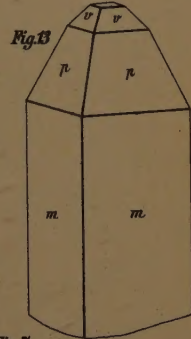
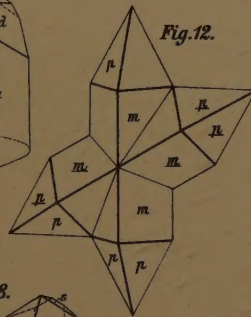
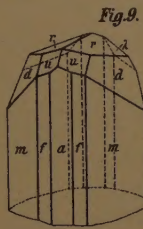
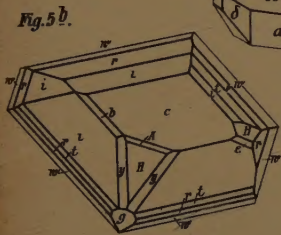
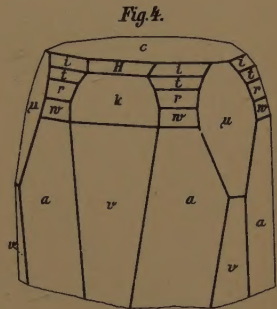
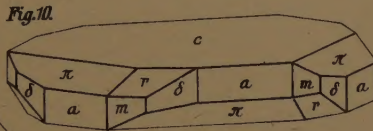
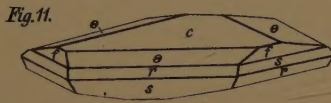
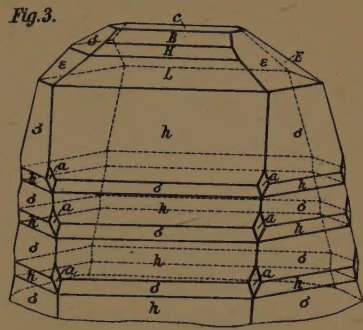
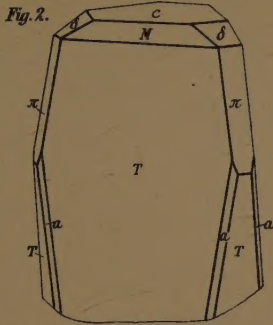
Fig. 14.



Lith. Hubert Koller, München.

Aut. del.





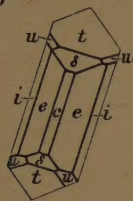
Aut. del.

Lith. V. J. K. Schuler, München.

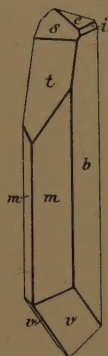
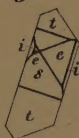




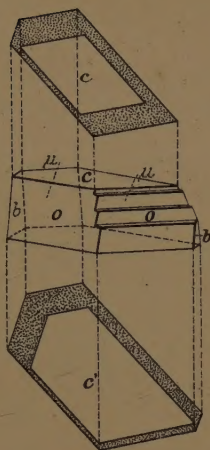
*Fig. 1.*



*Fig. 2.*

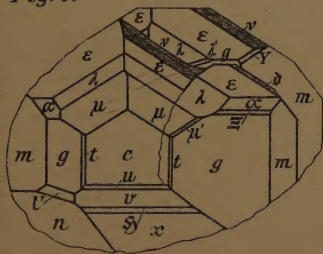


*Fig. 3.*

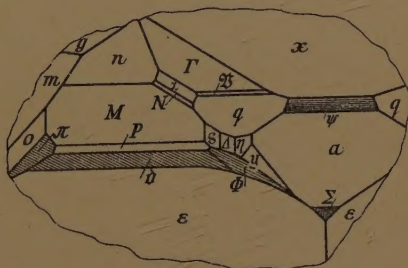


*H. Ungemach, Datolith.*

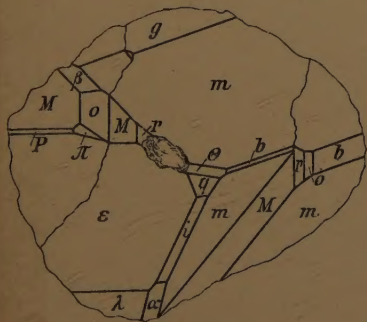
*Fig. 4.*



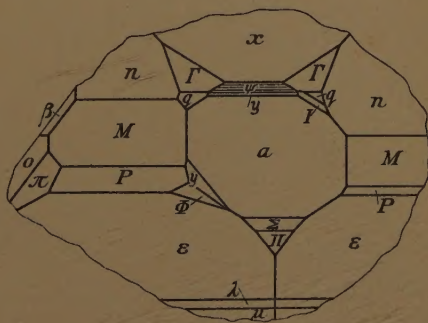
*Fig. 5.*



*Fig. 6.*



*Fig.7.*



Aut. del.

Lith. Hubert Köhler, München.

